П. Эткинс

МОЛЕКУЛЫ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

П. Эткинс

МОЛЕКУЛЫ

Перевод с английского
А. А. Кирюшкина



Москва «Мир» 1991

ББК 24.5
Э90
УДК 541.1 + 547

Эткинс П.

Э90 Молекулы: Пер. с англ.– М.: Мир, 1991.– 216 с., ил.
ISBN 5-03-001208-7

Автор книги – *известный английский ученый, плодотворно* работающий в области физической химии. Одновременно он известен и как талантливый популяризатор, умеющий доходчиво, наглядно и остроумно излагать и объяснять самые сложные понятия. Автор знакомит читателя с тем, как построены молекулы 160 химических веществ, наиболее важных для жизни и практической деятельности человека. Книга богато иллюстрирована.

Для широкого круга читателей.

Э $\frac{1701000000-220}{041(01)-91}$ 51-91

ББК 24.5

Редакция литературы по химии

ISBN 5-03-001208-7 (русск.)
ISBN 0-716-75019-8 (англ.)

От переводчика

Книга известного английского ученого и популяризатора науки П. Эткинса «Молекулы» резко отличается от большей части научно-популярной литературы как по построению, так и по манере изложения материала. Здесь читатель не найдет практически никаких сведений о методах промышленного или лабораторного синтеза тех или иных веществ, об особенностях химической технологии, которым обычно уделяется наибольшее внимание. В книге описываются свойства более 160 различных соединений (преимущественно органических), выбранных автором таким образом, чтобы они могли дать представление об интересных явлениях и эффектах, связанных с особенностями химического строения. Здесь приведено множество любопытнейших примеров. Прочитав эту книгу, читатель узнает, почему так вкусен шоколад, какова природа солнечного загара, чем обусловлен аромат розы и других цветов, почему не все люди без неприятных последствий могут пить молоко, каким образом хамелеон меняет окраску и много других чрезвычайно интересных сведений. В сущности, книга Эткинса на очень доступном уровне рассказывает о связи между химическим строением и свойствами веществ. Вероятно, далеко не все профессиональные химики (не говоря уже о тех, кто знает химию только по школьным учебникам) знакомы с приведенными здесь фактами и гипотезами. Книга великолепно иллюстрирована, и читателю, наверное, доставит большое удовольствие одно лишь ознакомление с иллюстрациями.

Основная цель книги Эткинса заключается в том, чтобы пробудить у читателя интерес к химии. Общеизвестно, что популярность этой науки в течение нескольких последних десятилетий заметно упала, а лидирующие позиции заняли такие отрасли знаний, как молекулярная биология, теоретическая и прикладная физика, кибернетика. Если хотя бы очень небольшая часть читателей, ознакомившись с этой книгой, всерьез заинтересуется химией, то можно будет считать, что поставленная автором задача выполнена.

Книга не свободна от ряда недостатков. Так, в ней, пожалуй, слишком много внимания уделяется водородным связям, а другие виды межмолекулярных взаимодействий в лучшем случае только упоминаются. У неподготовленного читателя может создаться впечатление, что едва ли не все явления в нашем мире обусловлены водородными связями. Кроме того, автору не удалось избежать повторений, вряд ли оправданных при небольшом общем объеме книги. Эти недостатки, однако, не столь существенны и ни в коей мере не перевешивают все достоинства книги.

Книга Эткинса написана настолько просто, что от читателя не требуется подготовки даже в объеме программы средней школы. Она предназначена для самого широкого круга читателей; по-видимому, наиболее полезной она будет для старшеклассников, поскольку может помочь им в выборе профессии. Однако круг вероятных читателей ни в коей мере не ограничивается школьниками; эту книгу можно рекомендовать

любому человеку, стремящемуся расширить свой кругозор, независимо от его возраста и профессии. Кроме того, книгу Эткинса полезно просмотреть даже специалистам химикам, поскольку, как уже говорилось выше, далеко не все из них знакомы с приведенными здесь интереснейшими фактами, явлениями и гипотезами. В этом отношении книга может оказаться особенно ценной для преподавателей химии (как в средней школе, так и в средних специальных и даже высших учебных заведениях), поскольку она поможет оживить представляемый учащимся материал, иллюстрировав его интересными и запоминающимися примерами.

А. Кирюшкин

Предисловие

Радость может быть беспричинной, но размышление без понимания предмета бессмысленно. Большое удовлетворение может доставить простое созерцание мира, но это удовлетворение будет намного глубже, если мысль человека способна проникнуть сквозь видимую оболочку вещей и понять внутренние связи между ними.

Эта книга предназначена как раз для того, чтобы читатель смог получить большее удовлетворение от созерцания мира. Здесь рассматривается одна из сторон химии – отображение структуры веществ,– чтобы показать, *почему* весь *наш* мир именно таков, каков он есть. Эта книга – введение в изучение *молекул*. Автор хотел, в частности, рассказать о различных формах молекул и о связях между ними, объяснить, почему некоторые молекулы обладают именно свойственным им поведением, и открыть сущность организации природы. Короче говоря, цель книги заключается в том, чтобы ознакомить читателя с молекулами.

Автор намеренно включил сюда только те молекулы, которые представляются ему наиболее интересными. К сожалению, такой подход неизбежно субъективен, ведь любая молекула, выбранная из тысяч других, может оказаться не менее интересной. Ограниченный объем книги не позволяет расширить круг выбранных молекул; автор заранее просит читателя подавить досаду, которую он непременно почувствует, попытавшись отыскать в указателе интересующее его соединение и обнаружив, что его там нет. Известны несколько миллионов различных веществ, и для фирм, производящих лекарства, настойки или моющие средства, а тем более для природы эти миллионы веществ представляют собой великолепную основу для создания бесконечного числа смесей различных соединений. Книга, подобная этой, неизбежно будет неполной. Ее цель – только открыть глаза читателю, а не показать ему весь мир.

Эту книгу не обязательно читать в какой-либо определенной последовательности; читатель получит удовольствие, знакомясь время от времени с любым разделом. Впрочем, автор писал ее, руководствуясь если не планом, то хотя бы определенным ходом мыслей. Поэтому книге присущ некий порядок и ее полезно прочесть от первой страницы до последней.

По возможности автор пытался не применять специальных терминов, но без некоторых из них невозможно было обойтись (или, во всяком случае, они вкрались в текст ненамеренно); соответствующие объяснения даны в словаре. В тексте, если только это было возможно, он также пытался объяснить смысл специальных терминов. Не думайте, однако, что результат оказался очень успешным, поскольку ряд терминов пока что невозможно объяснить вообще, а для объяснения других потребовалась бы слишком большая техническая подготовка. К тому же автор не хотел испортить настроение читателю, перегрузив книгу чрезмерным количеством объяснений,– ведь она является только *введением* в понимание химии. Ему особенно хотелось показать, что ознакомиться с *некоторыми* особен-

ностями молекул можно не только без университетского диплома по химии, но даже не прослушав программу первого курса университета.

Основная часть представленных здесь сведений почерпнута примерно из десятка книг, которые, как кажется автору, заслуживают большего внимания, чем другие. Они перечислены в списке литературы; надо надеяться, что их авторы, обнаружив в данной книге высказанные ими ранее мысли, расценят это как признание. Многие из проблем, только упомянутых здесь, гораздо подробнее обсуждены в другой литературе; читателю настоятельно рекомендуется ознакомиться с этим детальным обсуждением прежде, чем использовать на практике приведенные в этой книге сведения, поскольку автор был вынужден опустить множество деталей, стремясь упростить и сделать более понятными некоторые довольно сложные проблемы.

Автор хотел бы поблагодарить всех, кто вольно или невольно помог ему в создании этой книги. Всегда несправедливо называть фамилии только нескольких человек из множества тех, кто внес примерно одинаковый вклад. Он особенно признателен тем, чьи фамилии здесь не упомянуты и без помощи которых тем не менее написание этой книги было бы затруднительным. Среди тех, чьи фамилии все же будут названы, автор особенно хотел бы поблагодарить Трависа Эймоса, который подготовил иллюстрированный материал и в процессе этой работы многому научил автора. Последний выражает также искреннюю признательность коллективу компании W. H. Freeman and Company, выпускающему библиотеку Scientific American Library, в том числе руководителю этого коллектива Линде Чапут, а также Эндрью Кудласику, Барбаре Брукс, Линде Б. Дейвис и Майку Су, помогавшим автору на первых этапах создания книги, Ллойду Блаку и Филипу Маккаффри, вместе с которыми он потратил массу времени и энергии на выпуск книги, Биллу Пейджу, координировавшему работу по иллюстрированию книги, и Линну Пьерони, объединившему все эти работы в одно прекрасное издание. Автор благодарен также Джулии Дероза, на которой лежала ответственность за выпуск книги в очень сжатые сроки.

Что касается специальных проблем, то автор хотел бы поблагодарить почетного профессора Университета шт. Оклахома О. Ч. Дермера и д-ра Э. Дж. Макдермотта из Оксфордского университета, прочитавших весь черновой вариант рукописи и сделавших ряд полезных замечаний. Он признателен также д-ру С. Э. Гринфилду из Оксфордского университета за помощь при обсуждении проблем нейрофизиологии.

П. Эткинс
Оксфорд, 1987 г.

Введение



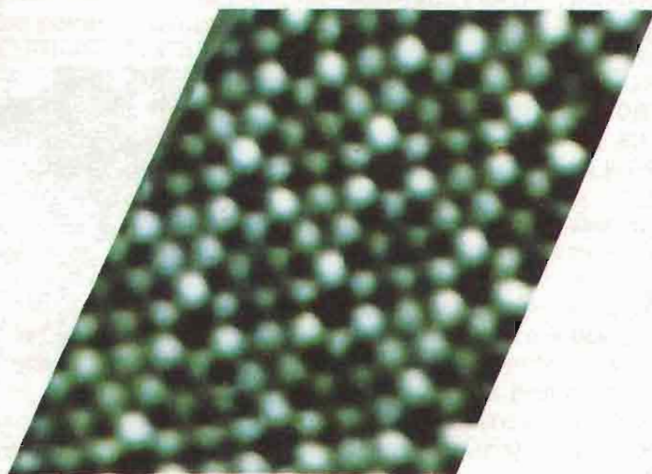
Хоан Миро. Прекрасная птица, открывающая неизвестное двум влюбленным, 1941 г.

Когда вы держите эту книгу, вы держите в руках молекулы. Когда вы пьете кофе, вы глотаете молекулы. Когда вы сидите в комнате, вас непрерывно бомбардирует целый сонм молекул. Если вы восхищаетесь окраской орхидеи и красотами ландшафта, вы восхищаетесь молекулами. Если вы наслаждаетесь пищей и напитками, вы получаете удовольствие от молекул. Если вы чувствуете запах гниения, вы ощущаете молекулы. Вы одеты в молекулы, вы едите молекулы и вы выделяете молекулы. В конце концов вы сами построены из молекул.

Молекулы представляют собой характерные сочетания из нескольких атомов;

примеры молекул приведены на рисунках почти на каждой странице этой книги. (Более точное определение молекул мы дадим позднее.) Мы окружены молекулами и бóльшая часть того, с чем мы соприкасаемся, построена из молекул. И тем не менее многие люди даже не подозревают о существовании молекул. В сущности, до начала этого века считалось, что молекулы – это всего лишь символы, употребляемые химиками для описания превращений веществ, и до последнего времени никому не удавалось увидеть молекулу.

Современные методы электронной микроскопии высокого разрешения позволяют видеть даже отдельные атомы. На приведенной здесь микрофотографии поверхности чистого кремнезема видны атомы кремния.



На рубеже XIX и XX вв. в результате чрезвычайно плодотворного сотрудничества физиков, химиков и биологов было показано, что молекулы действительно существуют. С помощью *спектроскопии,* т.е. изучения света, поглощаемого и излучаемого молекулами, удалось выяснить расположение атомов в отдельных молекулах. *Методом дифракции рентгеновских лучей* (изучение картины распределения интенсивности рентгеновских лучей после их прохождения через монокристалл вещества) были рассчитаны плотности распределения электронов, связанных с атомами молекулы. В конце концов значительные успехи микроскопии, особенно электронной, привели к долгожданной цели – изображениям индивидуальных молекул и атомов. Теперь ученые могут непосредственно увидеть, какой формой обладают молекулы, и начинают понимать, почему вещества ведут себя именно так, а не как-нибудь иначе.

В этой книге будет показано лишь очень немногое из того, что было выяснено учеными. Мы расскажем о молекулах, которыми мы дышим, которые мы носим, едим, сжигаем, вообще о молекулах, с которыми мы постоянно сталкиваемся в нашей повседневной жизни. Главная цель книги – ознакомить вас с множеством молекул при условии минимального количества технических деталей. Структуру молекул можно понять, не имея глубоких познаний в области тех сложных методов, которые применяются для ее выяснения. Если мы посмотрим на любую молекулу, то увидим, что она представляет собой совокупность атомов различных типов, связанных друг с другом в определенном порядке. Для того чтобы понять, что же представляет собой все то, что мы носим, едим и чем мы дышим, не обязательно знать, как химики, промышленность или природа производят все это. Точно так же не обязательно знать и как каждая молекула выполняет свою функцию, если только у вас не возникнет особый инте-

рес к этой науке. Молекулы, о которых мы расскажем здесь, дадут пищу вашему воображению.

В этой книге мы рассмотрим различные молекулы – от самых простых до очень сложных. Некоторые из них, например метан (16), покажутся не слишком интересными; судьба метана скучна – его попросту сжигают. (Цифрами в скобках обозначены молекулы, описываемые в данной книге.) Другие молекулы включены потому, что они представляют собой молекулярные кирпичики, из которых строятся важнейшие вещества, или обусловливают какой-либо определенный вкус, запах или цвет. Некоторые молекулы сами выполняют очень важные функции и включены в книгу именно по этой причине. К числу таких соединений относится, например, самое распространенное на земле органическое вещество – целлюлоза (85), которое образуется в процессе роста лесов, украшающих нашу планету. Вы узнаете, как один или два атома могут превратить топливо в яд, изменить цвет, сделать несъедобное вещество съедобным, а отталкивающий запах приятным. Такие результаты замены всего лишь одного атома в молекуле – настоящее чудо химии.

Уже одни рисунки многое расскажут вам о составе и форме молекул, и вы получите большую пользу, даже если ограничитесь знакомством с рисунками. Автору очень хотелось бы, чтобы вы поверили, что понять структуру всех окружающих нас предметов можно, не будучи химиком и даже не изучив эту науку. Автор надеется, что вы ознакомитесь с миром молекул, который предстанет перед вами на страницах этой книги, без какой бы то ни было предварительной подготовки, легко, с таким же удовольствием, с





Один атом может очень резко изменить свойства молекул. Так, молекулы голубого пигмента васильков и красного пигмента маков различаются всего лишь одним атомом водорода. Подробнее это явление объяснено на с. 180.

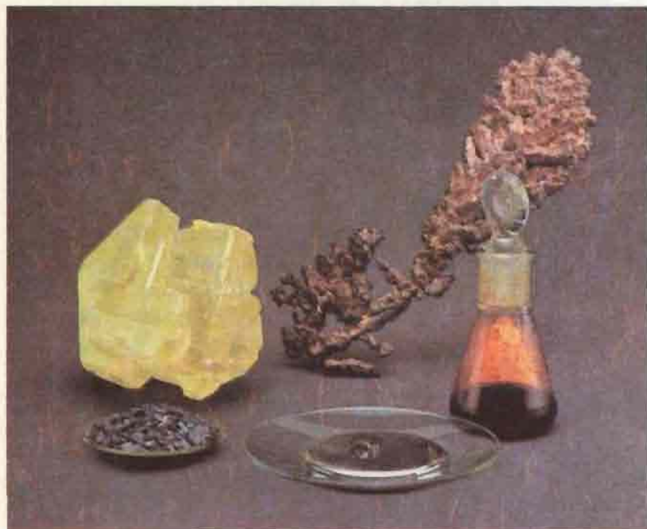
каким вы знакомитесь с произведением искусства.

Однако рисунки расскажут вам гораздо больше, если вы будете знать, чтó на них изображено и как изображенные молекулы выполняют свои функции. В оставшейся части введения мы объясним некоторые принципы, использовавшиеся при изображении молекул, покажем, как можно поразмышлять над ними, и расскажем о путях, ведущих от атомов к молекулам и далее к свойствам веществ.

Один из самых популярных вводных курсов по химии назван «Центральная наука». Это очень удачное название превосходно объясняет, почему так существенны следующие замечания. Химия расположена на стыке многих наук. С одной стороны, химия соприкасается с биологией и объясняет многие процессы в живых организмах. С другой стороны, будучи связана с физикой, химия помогает истолковывать химические явления в фундаментальных процессах и во Вселенной. Химия связывает знакомое с основными законами природы. Эта книга позволит вам лишь взглянуть на все эти связи, но при удаче вы сможете разглядеть сквозь туман хотя бы немногое и поймете, как думает химик.

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ И АТОМЫ

Одним из величайших достижений химии было доказательство того факта, что все предметы в мире, будь то обломок скалы, стакан воды, страусовое перо или дерево, построены из *химических элементов*, число которых не превышает 100. К химическим элементам относятся, например, водород, углерод, кислород и медь; их назвали элементами по той причине, что их нельзя разложить на более простые вещества путем нагревания, высушивания, кипячения, обработки кислотами или любым другим способом, которые применяют химики для превращения веществ. Правда, физики нашли более эффективные методы, и теперь с помощью мощных ускорителей элементарных частиц они могут расщеплять элементы на электроны, протоны и другие фундаментальные частицы. Однако в наших целях, т. е. для изучения окружающего нас мира, достаточно остановиться на ста химических элементах. Поразительно, как из такого ограниченного набора нитей природе удалось соткать столь богатый ковер мира.



Образцы пяти химических элементов. Здесь, начиная от желтой серы, по движению часовой стрелки расположены образцы меди, брома, ртути и иода.

Мельчайшая частица химического элемента, являющаяся носителем его свойств, называется *атомом* (от греческого "atomos", что означает «неделимый»). Кусок чистого элемента, например слиток чистого золота, представляет собой всего лишь набор одинаковых атомов. Сам атом построен из расположенного в его центре положительно заряженного *ядра* и окружающих ядро одной или нескольких размытых оболочек отрицательно заряженных электронов, компенсирующих заряд ядра. Удобно представлять атомы как крошечные сферы, причем каждый из элементов имеет атомы с определенным, только ему свойственным радиусом.

Радиус атома углерода равен всего лишь $1{,}5 \cdot 10^{-10}$ м (0,00000000015 м), так что прочерченная карандашом прямая линия длиной 3 см содержит около 100 млн. атомов углерода в длину и 1 млн. атомов в ширину. Одно из чудес нашего мира заключается в том, что крохотные атомы могут создавать колоссальные объекты и вызывать серьезные эффекты. В любом видимом невооруженным глазом кусочке вещества – даже в крохотной пылинке – содержится больше атомов, чем звезд во всей нашей Галактике. Каждый тип атомов придает любому веществу, в состав которого он входит, определенные свойства; хотя атомы очень малы, их колоссальное количество в каждом осязаемом предмете приводит к тому, что мы можем непосредственно оценить их свойства. Когда мы поднимаем яблоко, мы ощущаем вес огромного количества атомов, каждый из которых почти невесом. Когда мы слышим журчание воды, мы слышим ударные волны, создающиеся мириадами сталкивающихся друг с другом молекул, каждая из которых практически неощутима. Когда мы одеваемся, мы надеваем на тело гигантскую сеть, образованную почти бесконечно малыми точечными объектами, которые соединены друг с другом особыми связями. Когда мы наблюдаем за пламенем, мы видим высвобождение ничтожных порций энергии, однако их число настолько велико, что пламя способно обжигать и уничтожать. Весь мир и все, что находится в нем, построено из невообразимо малых частиц.

Несмотря на чрезвычайно малые размеры атомов, современные микроскопы позволяют увидеть их. С помощью некоторых новейших методов можно различить отдельные атомы и выяснить их форму. Следовательно, как ни малы атомы, они все же вполне реальны. В этой книге мы будем изображать их в виде сфер, увеличенных примерно в 25 млн. раз; тогда атом



Новый метод микроскопии, так называемая поверхностная туннельная микроскопия, позволяет увидеть структуру поверхности твердых тел. На этой микрофотографии поверхности кремния высота холмиков, лежащих на изучаемой поверхности, равна диаметру одного атома.

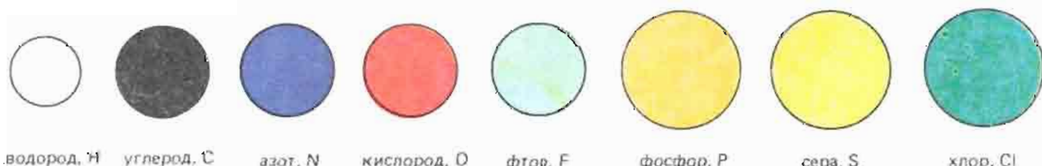
углерода, например, будет выглядеть сферой с диаметром около 1 см. Атомы кислорода и азота имеют почти столько же электронов, что и атом углерода (8, 7 и 6 соответственно), поэтому и размеры всех трех атомов примерно одинаковы. Атом водорода заметно меньше, потому что у него не 6 электронов, как у углерода, а всего лишь один. Большинство других атомов, с которыми мы познакомимся в дальнейшем, заметно больше атома углерода. Так, атомы фосфора, серы и хлора имеют примерно в 2 раза больше электронов (15, 16 и 17 соответственно), чем атом углерода, и их диаметры приблизительно на 50% больше. Тем не менее, когда мы размышляем об атомах, мы думаем о почти (хотя и не совсем) невообразимо малых объектах.

СОЕДИНЕНИЯ

Соединение (точнее, химическое соединение) представляет собой сочетание химических элементов. Так, вода (6) является сочетанием водорода и кислорода, а аспирин (146) – комбинацией из углерода, водорода и кислорода.

Многие вещества состоят из *молекул*. Как уже говорилось выше, молекула представляет собой определенную характерную группу атомов, связанных друг с другом в определенном геометрическом порядке. (Позднее вы увидите изображения моделей многих молекул.) Поскольку мы будем рассматривать небольшое число элементов, удобно изображать их в виде сфер определенного цвета. Далее во всех главах мы будем изображать атомы так, как это показано на приведенном ниже рисунке. Этих восьми цветов оказывается достаточно для того, чтобы построить почти все представленные здесь 160 соединений. Изредка для описания тех или иных молекул нам потребуются атомы других элементов; в таких случаях мы приведем соответствующие символы. Серыми сферами обычно будут обозначаться атомы металлов (в первую очередь натрия и калия).

Окраска сфер не имеет ничего общего с реальной окраской атомов. Атом представляет собой бесцветное, размытое, нечетко ограниченное электронное облако, в центре которого находится крошечное ядро, а цвет молекулы обусловлен всеми входящими в ее состав атомами [о том, как мы различаем цвета, мы расскажем в некоторых разделах, посвященных, в частности, соединениям (1) и (136)]. Цвета, в которые окрашены сферы в этой книге, условны и единственным критерием их выбора служило напоминание о том или ином свойстве элемента или его соединений. Так, для водорода выбран белый цвет, поскольку атом водорода устроен наиболее просто, атом углерода окрашен в черный цвет сажи, а необходимому для жизни атому кислорода условно дан красный цвет. Как известно, хлор представляет собой желто-зеленый газ (отсюда и его название: "khloros" по-гречески означает «зеленый»), но его окраска – это свойство молекул (двух связанных друг с другом атомов хлора), а не отдельных атомов. Точно так же элементарная сера имеет желтую окраску, но этот цвет свойствен молекулам серы – кольцевым структурам, состоящим из восьми атомов.



В приведенных в этой книге моделях молекул атомы каждого элемента обозначены своим цветом.

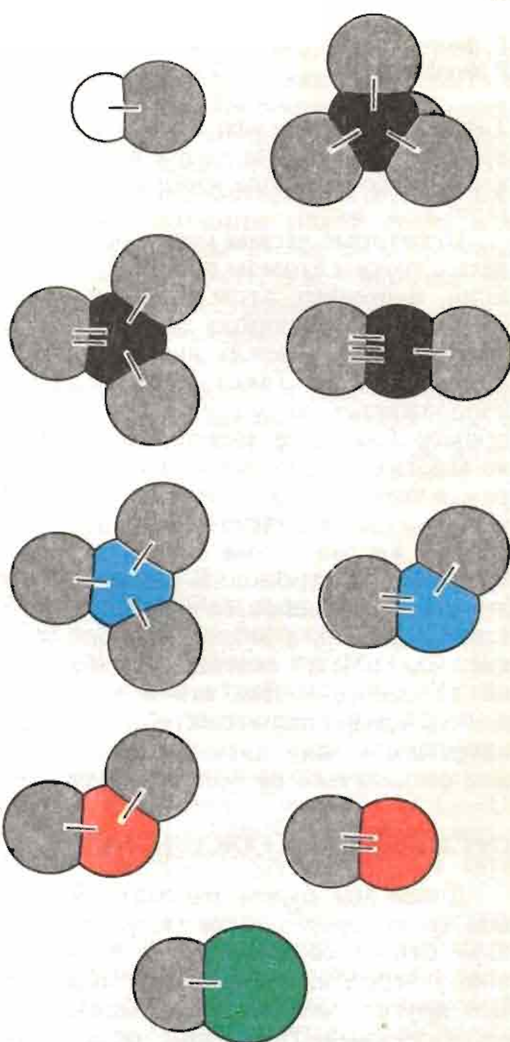
СВЯЗИ МЕЖДУ АТОМАМИ

Атомы не могут связываться друг с другом произвольно. Напротив, атомы данного элемента соединяются с атомами других элементов (а иногда и с атомами того же элемента) только строго определенно, т.е. каждый атом способен связываться с конкретным количеством других атомов, причем связанные атомы располагаются в пространстве строго определенным образом. Причину таких ограничений следует искать в свойствах электронов и в характере их распределения вокруг атомного ядра.

Для наших целей достаточно знать, что *связь* между двумя атомами в молекуле создается путем обобществления двух электронов (электронной пары). (Эта теория, впервые предложенная американским химиком Дж. Н. Льюисом в первые десятилетия нашего столетия, успешно выдержала и квантовомеханическую проверку, претерпев лишь некоторые не принципиальные изменения.) Два электрона колеблются между атомами, выполняя роль электростатического клея, связывающего ядра. Таким образом, *каждая связь в молекуле представляет собой поделенную пару электронов*. В таком случае число связей, которые данный атом может образовывать с другими атомами, зависит от числа электронов, которые этот атом может делить с другими атомами. Эти свойства атомов (их можно объяснить, если детальнее рассмотреть атомную структуру) подчиняются следующим правилам:

атом водорода обычно образует только одну связь,
атом углерода – четыре связи,
атом азота – три связи,
атом кислорода – две связи,
атом хлора – одну связь.

Схема образования связей представлена на следующем рисунке. Водород может, кроме того, участвовать в создании особых связей между молекулами, в которых он соединяет два атома; этот тип связи мы объясним позже.



Атомы элементов образуют определенное число связей. Здесь серыми сферами обозначены атомы элементов, образующих одну связь.

При написании структуры молекулы (в отличие от изображения ее модели) связь обычно отображают в виде короткой черточки между *химическими символами* тех атомов, которые эта связь соединяет. Для наших целей потребуются символы следующих элементов:

H (водород)	N (азот)
C (углерод)	O (кислород)

F (фтор) S (сера)
P (фосфор) Cl (хлор)

Таким образом, связь между атомом водорода и атомом хлора в молекуле хлористого водорода изображается как H—Cl.

Некоторые атомы могут образовывать с другим атомом несколько связей. Если, например, атом углерода и соседний атом кислорода делят две пары электронов, то между ними создается *двойная связь*. Такая двойная связь изображается двумя черточками, например C=O; ее можно обнаружить во многих приведенных ниже структурах, в том числе в молекулах уксусной кислоты (33) и тестостерона (159). Точно так же два атома могут делить и три пары электронов. В таких случаях эти атомы соединяются *тройной связью*, как, например, в молекуле синильной кислоты (104) и в синтетическом волокне орлоне (69). Два атома не могут делить четыре пары электронов; следовательно, между двумя атомами может создаваться не более трех связей.

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Далее мы будем рассматривать в основном *органические вещества*. К ним относятся соединения, содержащие углерод и, как правило, водород. Все другие соединения называют *неорганическими*. Некоторые очень простые соединения углерода, особенно если они не содержат водорода (например, диоксид углерода, мел и другие карбонаты), также обычно относят к неорганическим соединениям.

Название «органический» не означает, что это соединение обязательно должно иметь биологическое происхождение, хотя когда-то считали именно так. В то время полагали, что органические вещества содержат какую-то особую «жизненную силу», без которой невозможна и сама жизнь. Эта теория была опровергнута в XIX в., когда впервые удалось показать, что типичное органическое соединение мочевину (130), составную часть мочи, можно получить из неорганических исходных веществ. В настоящее время синтез и модификация органических соединений являются основой нефтехимической и фармацевтической промышленности.

Органическим соединениям основное внимание в этой книге уделяется по двум причинам: во-первых, в силу того что эти соединения очень важны, и, во-вторых, потому что органические соединения представляются автору наиболее интересными. Они отвечают за окраску и запах цветов, за рост растений и за вкус пищи. В сущности, весь окружающий нас мир, за исключением горных пород и океана, состоит из органических соединений. Многие новые конструкционные материалы, в первую очередь пластмассы, как и почти все лекарственные препараты, также являются органическими веществами.

Особая роль углерода в нашем мире обусловлена уникальной способностью его атомов образовывать связи друг с другом. Достаточно только мельком взглянуть на страницы этой книги, чтобы увидеть множество примеров молекул, содержащих цепи и кольца черных сфер углерода. Атомы некоторых других элементов также способны соединяться друг с другом, но ни один другой элемент не образует такое множество устойчивых структур. Углерод обладает этой уникальной способностью потому, что по своим химическим свойствам он находится как бы в «золотой середине». Он обладает умеренной способностью принимать электроны от других атомов и довольно легко отдает свои электроны. Но эта умеренность атома углерода поистине всеобъемлюща и универсальна, потому что именно она делает возможным существование самой жизни.

При изучении многих органических соединений полезно представлять себе их молекулы в виде цепей или колец атомов углерода, образующих так называемый углеродный скелет; к послед-

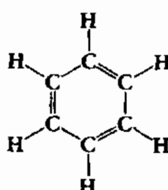
нему присоединяются другие атомы и группы атомов. Именно эти группы, называемые *функциональными*, являются химически активными центрами органических молекул. Примерами могут служить углерод-углеродная двойная связь ($>C=C<$), *карбонильная группа* ($>C=O$) и *гидроксильная группа* ($-O-H$). Обычно углерод-углеродная двойная связь является химически лабильной частью молекулы, способной вступать в реакцию с другими соединениями. В ходе такой реакции одна из связей разрывается, после чего к каждому из атомов углерода, которые ранее были соединены этой связью, может присоединиться атом или группа атомов. Двойная связь, кроме того, придает молекуле жесткость, т.е. способствует тому, что молекула принимает и сохраняет определенную форму. В этом отношении простая связь играет роль шарнира, позволяя молекуле принимать различные формы; напротив, двойная связь закреплена, и вращение атомов или групп вокруг такой связи невозможно. Итак, наличие в молекуле двойных (или тройных) углерод-углеродных связей говорит о ее возможно (но не обязательно) высокой химической активности, а отсутствие кратных связей показывает, что молекула достаточно гибка и может скрутиться в плотный шарик или развернуться в прямую линию.

Многие молекулы, в частности молекулы воды (6) и аммиака (7), имеют атомы с электронными парами, не участвующими в связях с другими атомами. Подобные *неподеленные электронные пары* можно представить себе в виде двух электронов, сконцентрированных в одной области поверхности атома. Молекула с неподеленной электронной парой может образовывать связи с любым другим атомом, способным принять участие в делении электронной пары. По этой причине неподеленную электронную пару можно рассматривать как липкий участок молекулы, к которому могут присоединяться другие атомы. Неподеленную электронную пару можно уподобить и острию копья; действительно, молекула может направить свою неподеленную пару в какой-либо атом другой молекулы, результатом чего, возможно, будет создание новой связи или даже отщепление атома от молекулы-мишени. Следовательно, наличие неподеленной электронной пары указывает на возможность высокой химической активности. Неподеленная электронная пара является одной из причин резкого запаха аммиака и способности воды хорошо растворять многие материалы.

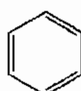
СТРУКТУРЫ И ФОРМУЛЫ

Разнообразие структур, которые может образовывать углерод, частично обусловлено его беспрецедентной способностью создавать простые (одинарные), двойные и тройные связи с другими атомами углерода или с атомами других элементов. Такая структурная плодовитость позволяет образовывать связи $C-C$, $C=C$, $C\equiv C$, $C-O$, $C=O$, $C-N$, $C=N$ и $C\equiv N$ и таким образом создавать чрезвычайно сложные сети атомов.

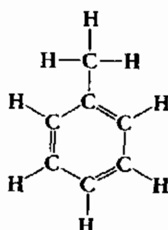
Сложность органических соединений рождает следующую проблему. Молекулярная модель любого интересного соединения, например ванилина (126), мало чем отличается от кучки беспорядочно набросанных красных, белых и черных шариков. Для наглядного изображения структуры молекул, очевидно, необходим какой-то другой способ. По этой причине химики часто изображают молекулы в виде *упрощенных структурных формул*, на которых указываются только связи между атомами, но не сами атомы. Для пояснения приведем несколько примеров. Молекула бензола (23) представляет собой шестиугольник, построенный из шести атомов углерода и шести атомов водорода. Структуру бензола в полном виде можно изобразить следующим образом:



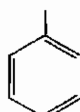
В упрощенной формуле атомы водорода не показывают, а из всех связей изображают только углерод-углеродные:



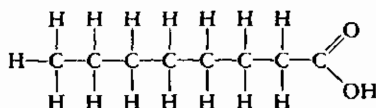
Родственное соединение толуол (24)

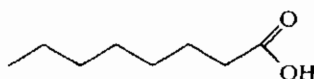


изображается как



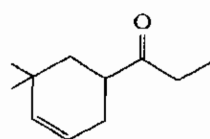
Здесь отдельная черточка символизирует метильную группу (CH_3). Атомы других элементов (не углерода и не водорода) всегда изображают в виде соответствующих символов, как это показано ниже на примере октановой кислоты:

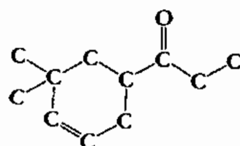


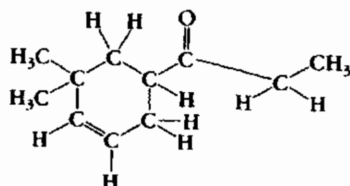


Такой способ существенно упрощает изображение структур органических соединений на плоскости и помогает разобраться в расположении сфер в молекулярной модели. (Во избежание недоразумений небольшие группы часто изображают полностью, например $—CH_3$ или —CHO.)

В последующих разделах упрощенные формулы будут приводиться в тех случаях, когда они могут оказаться полезными. После непродолжительной практической работы со структурными формулами в сравнении с соответствующими молекулярными моделями интерпретация таких формул не будет вызывать затруднений. Пример такого сравнительного изучения формул дан ниже; здесь вверху слева приведена упрощенная формула. Чтобы ее расшифровать, прежде всего надо поместить в каждую точку пересечения линий и в конец каждой линии атомы углерода (С); этот шаг расшифровки показан вверху справа. Затем к каждому атому углерода добавляют столько атомов водорода (Н), сколько необходимо для того, чтобы общее число связей у каждого атома углерода было равно четырем. Таким образом получают полную структуру, изображенную внизу в центре.



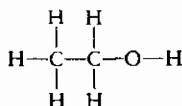




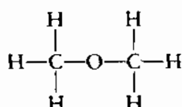
Что касается химических символов, то в заключение необходимо сделать еще одно замечание. Иногда полезно

указать типы атомов, входящих в состав молекулы, и число атомов каждого типа. Для этой цели записывают *эмпирическую формулу* соединения, в которой сразу после символа каждого элемента в виде подстрочного индекса указывают число атомов этого элемента в молекуле. Простым примером может служить формула молекулы воды H_2O, которая показывает, что она состоит из двух атомов водорода и одного атома кислорода. Однако молекула воды – это карлик по сравнению с молекулой тристеарина (36). Его эмпирическая формула выглядит следующим образом: $C_{57}H_{110}O_6$; она показывает, что каждая молекула тристеарина состоит из 57 атомов углерода, 110 атомов водорода и 6 атомов кислорода.

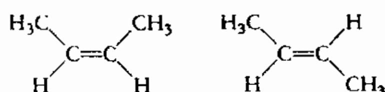
С эмпирическими формулами связано одно принципиальное затруднение. Дело в том, что одна и та же эмпирическая формула может отвечать двум или более различным соединениям. Например, эмпирическая формула C_2H_6O описывает как этанол



так и диметиловый эфир



Соединения, имеющие одну и ту же эмпирическую формулу, называют *изомерами* (что в переводе с греческого означает «равные доли»), подразумевая, что такие различные молекулы могут быть построены из одного набора атомов. Особый вид изомерии наблюдается, когда две молекулы различаются только формой. Такие соединения называют *геометрическими изомерами;* примером могут служить следующие соединения:



Эти соединения различны в силу жесткости двойной связи и невозможности вращения одной половины молекулы относительно другой. Далее в тексте соединение, изображенное слева, мы будем называть *цис*-изомером, поскольку две группы CH_3 находятся на одной стороне молекулы (в латинском языке «cis» означает «по эту сторону»). Изомер, изображенный справа, называют *транс*-изомером, так как в этом случае две группы CH_3 расположены на разных сторонах молекулы («trans» по-латыни означает «поперек»). Сейчас вам может показаться, что явление изомерии не столь уж важно. Позднее, однако, мы увидим, что изомерия может иметь очень серьезные последствия [см. молекулу (158)].

НЕМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Не все соединения относятся к молекулярным. Большая группа неорганических соединений имеет *ионную природу* и химическая связь в таких соединениях образуется за счет электростатического притяжения между противоположно заряженными ионами.

Ионом называют атом, который потерял или присоединил один или несколько (отрицательно заряженных) электронов и таким образом приобрел электрический заряд. Если атом теряет электроны, он приобретает положительный заряд; тогда его называют *катионом*. Примером может служить ион натрия (Na^+), который представляет собой атом натрия, лишенный одного электрона. Катион меди, Cu^{2+} – это атом меди, потерявший два электрона. Когда атом присоединяет электроны, он приобретает отрицательный заряд; такой ион называют *анионом*. Так, атом хлора, присоединив один электрон, превращается в хлоридный ион Cl^-. Атом кислорода присоединяет два электрона и образует анион O^{2-}.

ТВЕРДЫЕ ВЕЩЕСТВА, ЖИДКОСТИ И ГАЗЫ

Кристаллическое твердое тело можно представить себе как набор частиц, расположенных в строгом порядке. Эти частицы, которыми могут быть атомы в случае химического элемента (например, атомы меди в образце металлической меди), ионы в случае ионного соединения (например, катионы натрия и анионы хлора в кристалле поваренной соли) или молекулы в случае молекулярного соединения (например, молекулы воды в кристалле льда), практически закреплены в определенных положениях в пространстве. В плотной упаковке кристалла они могут колебаться, слегка отклоняясь от этих положений, но не способны перемещаться и меняться местами.

Если твердое вещество нагревают, то интенсивность колебаний частиц, из которых это вещество построено, возрастает, их четкое расположение в пространстве нарушается и вещество начинает течь. Твердое вещество плавится и превращается в жидкость.

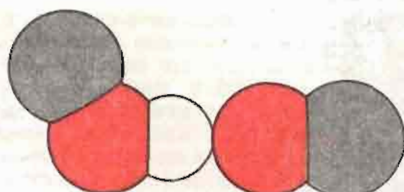
При дальнейшем нагревании жидкости движения частиц убыстряются и затем некоторые из них могут покинуть поверхность жидкости. Из этих отделившихся от жидкости, движущихся с большой скоростью и сравнительно удаленных друг от друга частиц формируется газ.

РАЗНООБРАЗИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Рассмотрим два основных типа твердых веществ – *молекулярные* и *ионные*. Молекулярные твердые вещества построены из плотноупакованных молекул. Обычно молекулы взаимодействуют друг с другом очень слабо, поскольку способность их атомов образовывать связи практически исчерпана и между ними могут осуществляться лишь некоторые типы слабых взаимодействий. Так как молекулы связываются друг с другом слабо, то такое твердое вещество (например, жир) легко плавится уже при умеренном нагревании. Иногда связи между молекулами настолько слабы, что они могут нарушаться даже при небольшом механическом напряжении; именно по этой причине масло (молекулярное твердое вещество) можно намазывать на хлеб ножом. Мягкость какого-либо твердого материала часто является признаком того, что он представляет собой *смесь* различных (возможно, близких) веществ. В таких материалах различные молекулы имеют несколько отличающиеся формы и поэтому их упаковка в твердом состоянии не столь плотна. Напротив, *чистые* молекулярные твердые вещества часто обладают хрупкостью, потому что абсолютно одинаковые молекулы одного соединения упаковываются в кристалле достаточно плотно. К хрупким молекулярным соединениям относятся лед, твердый бензол и сахар (81).

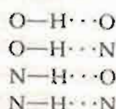
В некоторых случаях взаимодействия между молекулами достаточно сильны; тогда твердое вещество становится «твердым» в полном смысле этого слова. Так, молекулы воды (как и молекулы сахарозы в кристалле сахара) соединяются друг с другом довольно прочными связями и поэтому образуют прочные и жесткие кристаллы льда. Причина этого сильного взаимодействия заключается в особом типе связей, которые называют *водородными связями*. Водородные связи настолько важны и обусловливают столь разнообразные свойства веществ, что они вполне заслуживают несколько более детального обсуждения.

Водородная связь, которую обозначают не сплошной черточкой, а пунктирной линией, создается между двумя атомами и атомом водорода, расположенным между ними. Примером может служить связь $A—O—H\cdots O—B$, где $A—O—H$ и $O—B$ – некие гипотетические молекулы. Может показаться, что существование такой связи противоречит общему правилу, согласно которому атом водорода может образовы-



Водородная связь образуется в том случае, если атом водорода расположен между двумя атомами элементов (обычно кислорода), способных сильно притягивать электроны. Здесь серыми сферами обозначена оставшаяся часть молекулы.

вать только одну связь. На самом деле никакого противоречия здесь нет, а водородная связь возникает в силу того, что в A—O—H кислород притягивает электроны настолько сильно, что к нему смещается даже поделенная электронная пара в его собственной связи O—H; в результате ядро атома водорода приобретает частичный положительный заряд. К этому некомпенсированному положительному заряду притягиваются имеющиеся поблизости электроны, особенно электроны другого атома кислорода, например входящего в состав молекулы O—B. Следовательно, водородная связь представляет собой остаточную ионную связь между двумя молекулами. Она может возникать только между атомами, способными эффективно притягивать электроны. Из рассматриваемых нами немногих элементов к ним относятся только атомы кислорода и азота, образующие водородные связи типа



O—H···O
O—H···N
N—H···O
N—H···N

(Единственным другим элементом, в соединениях которого водородные связи играют большую роль, является фтор.) Как мы увидим, водородные связи оказывают огромное влияние на окружающий нас мир; в частности, именно благодаря водородным связям существуют океаны, а древесина обладает высокой прочностью.

Ионные твердые вещества представляют собой конгломераты огромного числа катионов и анионов, удерживаемых силами электростатического притяжения. Ионные твердые вещества обладают высокой твердостью и плавятся при высоких температурах. Из ионных твердых веществ построены многие важнейшие структуры мира, в том числе скалы, холмы и горы земного ландшафта и кости наших скелетов. Такие материалы обладают достаточной жесткостью; именно по этой причине мы не проваливаемся по колено, гуляя по горам, и вообще имеем возможность передвигаться на ногах – ведь ионы связаны друг с другом достаточно прочно и их нелегко разорвать. Ионные твердые тела часто обладают и хрупкостью; действительно, резким ударом можно разбить кристалл, нарушив при этом связи между катионами и анионами.

СМЕСИ

В окружающем нас мире большинство материалов представляют собой смеси различных соединений, а в некоторых случаях – смеси элементов. Так, большинство горных пород и многие минералы являются сложными смесями, состоящими в основном из ионных соединений. Наша пища и живые организмы, использующие природу как арену для своей деятельности (и часто сами являющиеся пищей для других живых организмов), представляют собой чрезвычайно сложные смеси органических соединений; они состоят из множества клеток, в которых скрыты все атрибуты жизни. Вкус апельсина, например, обусловлен сочетанием вкусовых качеств сотен различных соединений.

В свете всего сказанного задача описания природных и синтетических молекул может показаться безнадежно сложной. К счастью, здесь возможны некоторые упрощения. Ряд материалов представляет собой несложные соединения и их молекулы можно описать



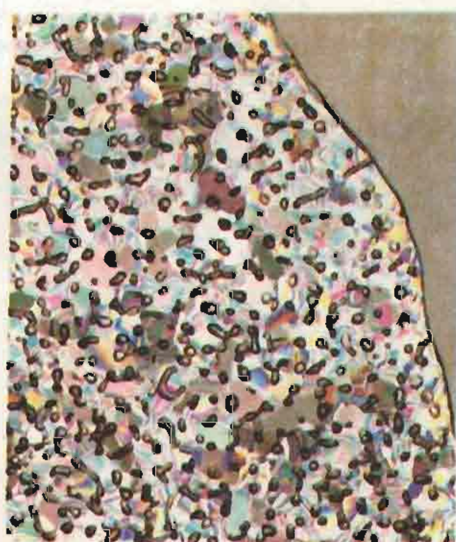
Запах апельсинов отчасти обусловлен молекулами терпена (с. 155)–лимонена; эта молекула представляет собой зеркальное отражение молекулы, ответственной за запах лимона. Красящим веществом апельсинов является главным образом каротин (136), а в случае красных сортов–отчасти также антоцианин (139). Кислый вкус апельсинов обусловлен лимонной кислотой (91).

достаточно точно; таковы, например, аспирин (146) и сахар (81). В случае других материалов удается показать молекулы, *наиболее типичные* для их состава; к ним относится, в частности, бензин (с. 50)–сложная смесь, в которой преобладает несколько соединений. Для третьих материалов можно указать молекулы, обусловливающие их основные характеристики. Так, хотя в этой книге нереально даже перечислить все известные соединения, входящие в состав апельсина, можно привести формулы молекул, которые вносят наибольший вклад в его вкусовые качества или текстуру. Таким путем нам удастся по меньшей мере найти различия между молекулярными составами апельсина и банана.

Из всего этого следует, что наш мир очень сложен и в то же время достаточно прост. Он сложен, потому что даже лист растения построен из огромного множества различных молекул, причем их количество меняется от сезона к сезону. Он прост, потому что ученые смогли разобраться в структуре листа, идентифицировать его наиболее важные компоненты и понять, почему один компонент доминирует летом, а другой–осенью (с. 181).

Такие данные о конкретных объектах можно получить путем обнаружения определенных молекул и сбора информации об их поведении. История изучения химии тех или иных конкретных объектов еще далека от завершения; может пройти еще целое столетие, прежде чем мы сможем уверенно сказать, что мы знаем все, чем отличается апельсин от банана, не говоря уже о различиях между мужчиной и женщиной. Тем не менее по прочтении этой книги составляющие наш мир мириады молекул должны казаться вам уже не безликой бесформенной массой, а в какой-то мере организованной группой строго определенных частиц.

1 Вещества несложного строения



Лед с включениями газовых пузырьков.

Почти все молекулы, обсуждаемые в этой главе, относятся к числу неорганических. Мы рассматриваем их здесь по двум причинам. Во-первых, с них удобнее начинать изучение молекул. Во-вторых, неорганические молекулы могут служить своего рода мостиком между атомами и более сложными молекулами, которым и посвящена бóльшая часть этой книги. Сложные молекулы можно рассматривать как продукты внедрения атома или группы атомов в химическую связь, соединяющую два других атома в более простой молекуле. Каждый новый атом передает молекуле часть характеристик соответствующего элемента, так что новое сочетание атомов приводит в конце концов к молекуле, свойства которой намного богаче, чем свойства каждого из составляющих ее атомов. В этой главе, изучая небольшие молекулы, мы узнаем, что даже незначительные изменения молекулярной структуры, например включение атома азота между двумя атомами кислорода, могут радикально изменять свойства веществ.

Как ни малы молекулы несложных веществ, их ни в коей мере нельзя назвать маловажными, потому что именно они, например, составляют земную атмо-

сферу и воду океанов. Такие молекулы если и не создают жизнь, то по меньшей мере необходимы для существования живых организмов. Они же обладают разрушающей силой, потому что к их числу относятся вещества, отравляющие, загрязняющие и уничтожающие природу там, где в отсутствие этих веществ она могла бы расцветать.

Воздух

Когда вы выходите на свежий воздух, вы погружаетесь в океан газа, состоящего примерно на четыре пятых из азота и на одну пятую из кислорода. (В этом разделе изображены модели молекул, присутствующих в сухом незагрязненном воздухе.) Как и в любом газе, молекулы находятся в безостановочном хаотичном движении (даже само слово «газ» произошло от того же греческого корня, что и слово «хаос»). Молекулы мчатся в пространстве примерно со скоростью звука (около 1100 км/ч), сталкиваются друг с другом и разлетаются в разных направлениях, затем через долю секунды снова сталкиваются с другими молекулами. Беспрерывные удары множества молекул о поверхность любого тела (в том числе и вашего тела, т. е. о вашу

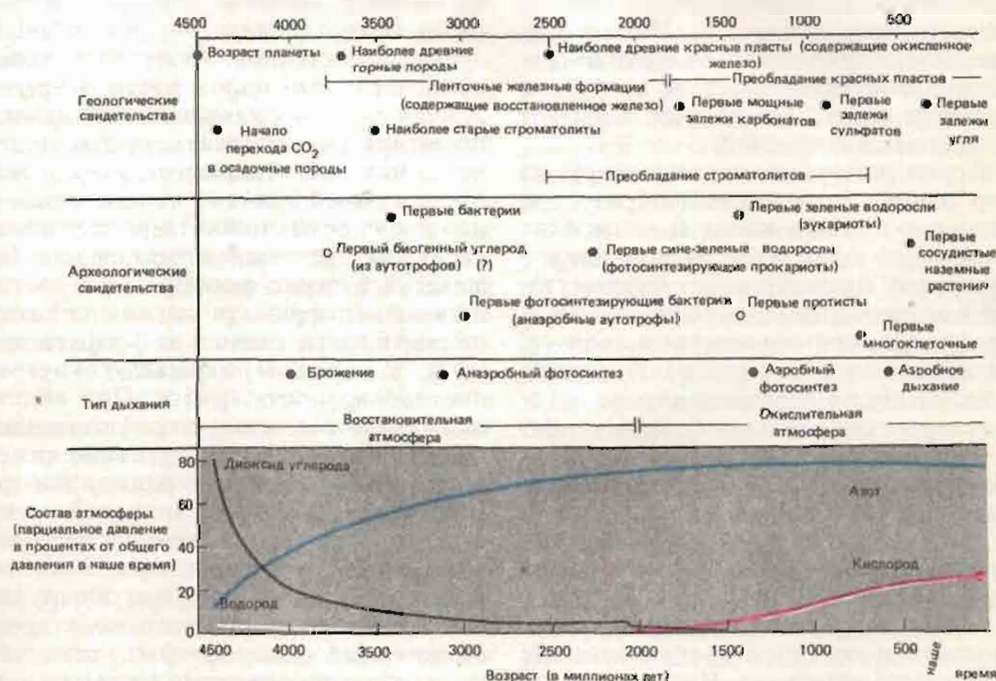


Из земных недр извергаются газы, типичные для атмосферы молодой Земли; на этой фотографии зафиксирован выход вулканических газов на острове Санта-Крус (Галапагосские острова, Эквадор).

кожу) воспринимаются как практически постоянное давление, равное на уровне моря приблизительно 1кг/см^2. В спокойный теплый солнечный день или в тихой домашней обстановке (в которой, быть может, вы находитесь сейчас) вы фактически располагаетесь в центре невидимой и неощущаемой бури молекул. Когда дует ветер, поток молекул направлен преимущественно в одном направлении и именно его вы ощущаете как порывы ветра. Иногда этот невидимый поток молекул настолько силен, что он может валить деревья и разрушать постройки.

Пока что далеко не ясно, каким образом возникла земная атмосфера и каким путем она изменялась, хотя высказан ряд довольно обоснованных гипотез о ее образовании и развитии; ниже на схеме представлена одна из таких гипотез. Согласно общепринятой сейчас точке зрения, примитивная атмосфера сформировалась за счет *выделения газов* из горных пород и планетезималей *, из которых когда-то складывалась наша планета. Аналогичное выделение газов наблюдается и в наше время при вулканической активности; предполагается, что выделяющиеся при этом газы (главным образом пары воды, хлористый водород, монооксид углерода, диоксид углерода, азот и вещества, содержащие серу) изобиловали в примитивной атмосфере Земли. К нашему времени из всех этих газов в больших количествах в атмосфере сохранился только азот. Куда же делись другие газы примитивной атмосферы и откуда появились другие компоненты воздуха, которым мы дышим сейчас? Ряд ответов на этот вопрос (которые

* Планетезимали – промежуточные тела при образовании планеты из протопланетного газопылевого облака. – *Прим. перев.*



Предполагаемая история атмосферы. Обратите внимание на снижение концентрации диоксида углерода, связанное с образованием осадочных пород, и на корреляцию между изменением состава атмосферы и сменой геологических и биологических эпох.

представляют собой, по сути дела, только более или менее обоснованные догадки и, возможно, неверны) мы приведем в этом и следующих разделах. Впрочем, проблему исчезновения одного из газов мы можем решить сразу: молекулы водорода, будучи очень легкими и обладая очень высокой скоростью, преодолевают гравитационное притяжение планеты и уносятся в космическое пространство; точно такая же судьба вскоре ожидает и те молекулы водорода, которые появляются в атмосфере в наши дни.

АРГОН (1) Ar



Хотя аргон далеко не основной компонент атмосферы, нам кажется целесообразным начать именно с этого простейшего вещества, существующего только в виде свободных атомов. По содержанию в сухом воздухе аргон (что означает «инертный») занимает третье место; в том воздухе, которым вы дышите, содержится около 1% аргона. Именно в силу своей химической инертности аргон существует в воздухе в виде отдельных атомов и не образует устойчивых соединений.

Аргон поступает в атмосферу из недр земли. Атом аргона образуется, когда ядро атома калия в минералах захватывает один из окружающих его электронов и претерпевает трансмутацию * в ядро аргона (отмеченные звездочкой термины объяснены в словаре, приведенном в конце книги). В отличие от калия образовавшиеся атомы аргона не могут связываться с окружающими атомами и в конце концов выделяются из земли в виде газа. Этот процесс продолжается и в наше время, поэтому по мере снижения количества калия и распада горных пород концентрация аргона медленно возрастает.

Аргон получают из воздуха – единственного и не удовлетворяющего все потребности источника. Частично аргон получают перегонкой * жидкого воздуха. Аргон накапливается также в качестве побочного продукта при производстве аммиака (7); в этом процессе азот соединяется с водородом, а аргон в такую реакцию не вступает.

Большое количество аргона расходуется в сталеплавильной промышленности; здесь из расплавленного металла выжигают примеси, пропуская через него смесь аргона с кислородом. Сравнительно немного аргона расходуется при изготовлении электрических ламп накаливания; он способствует отводу тепла от вольфрамовой нити и в то же время не реагирует с ней. Аргон используется также в лампах дневного света, которые представляют собой, по сути дела, стеклянные трубки, заполненные смесью паров ртути и аргона. Аргон облегчает включение ламп и помогает регулировать протекающий через них ток. Кроме того, как и неон (аналогичный механизм красного свечения неона описан ниже), аргон усиливает флуоресценцию * люминофоров (называемых также фосфóрами и состоящих из вольфрамата магния, силиката цинка, бората кадмия и фосфата кадмия), которыми покрывают внутреннюю поверхность трубки. При облучении фиолетовым и ультрафиолетовым светом, излучаемым энергетически возбужденными атомами ртути, эти люминофоры испускают видимый свет.

Аргон является одним из *благородных газов;* к последним относятся также элементы гелий (впервые обнаруженный на Солнце, а в настоящее время выделяемый из нефтяных скважин), неон («новый»), криптон («скрытый») и ксенон («странный»). В виде свободных атомов все эти газы в небольших количествах имеются в атмосферном возду-



Пропускаемый через газообразные аргон и неон электрический разряд переводит их атомы в возбужденное (высокоэнергетическое) состояние; возбужденные атомы испускают избыточную энергию в виде света.

хе. К благородным газам относится также радиоактивный газ радон, образующийся в результате ядерного распада в земной коре и выделяющийся из горных пород. В наши дни часто высказываются опасения, что радон, который выделяется из горных пород, располагающихся под зданиями, или из строительных материалов на основе таких же горных пород, может накапливаться в помещениях, обеспеченных теплоизоляцией (и, следовательно, почти герметичных), в количествах, представляющих известную опасность для здоровья человека.

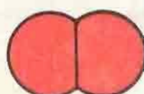
Неон широко известен как газ, применяющийся в световой рекламе, так как под воздействием электрического разряда он испускает яркий красный свет. Если к аргону добавить немного паров ртути, то он дает разряд голубого цвета. Желтый и зеленый цвета можно получить с помощью неона и аргона соответственно в окрашенных стеклянных трубках. Неоновые индикаторные лампы заполнены смесью аргона и неона.

Природа возникновения света определенной окраски такова. Электрический ток в трубке, заполненной газом, представляет собой поток электронов. Эти электроны сталкиваются с атомами газа и возбуждают их, т.е. переводят в более высокоэнергетическое состояние, в котором собственные электроны атома слегка перегруппированы. Возбужденные атомы почти сразу же высвобождают избыточную энергию; при этом их электроны возвращаются в обычное низкоэнергетическое состояние, а избыточная энергия выделяется в виде света. Чем больше количество избыточной энергии, которую атом должен высвободить, тем меньше длина волны * света. Электронные переходы с низкой, промежуточной и высокой энергией приводят к красному, желтому и голубому излучению соответственно. Переходы с очень высокой энергией порождают невидимое, опасное для человека *ультрафиолетовое излучение*.

Химическая инертность аргона и других благородных газов обусловлена их особой электронной структурой (почти все объяснения специфического химического поведения сводятся к особенностям распределения электронов вокруг атомных ядер). В атоме любого благородного газа окружающие ядра оболочки электронов заполнены и не могут принимать дополнительные электроны. Поскольку благородные газы нелегко присоединяют электроны (или теряют их), они редко участвуют в создании химических связей. Более того, до начала 60-х годов нашего столетия считалось, что благородные газы вообще не способны образовывать химические соединения и именно по этой причине их назвали *инертными газами*. Однако химикам пришлось изменить

свое мнение, когда удалось получить первые соединения благородных газов (с чрезвычайно реакционноспособным газом фтором); в настоящее время известно несколько десятков соединений криптона и ксенона, большей частью содержащих атомы кислорода или фтора. Однако до сих пор неизвестно ни одного соединения гелия, неона и аргона.

КИСЛОРОД (2) O_2

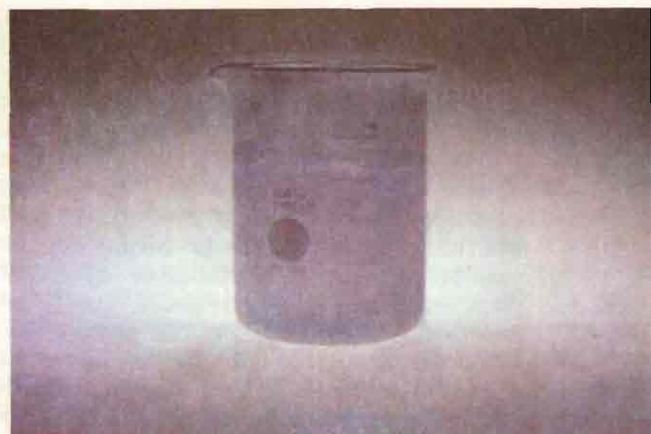


Кислород составляет 20% (по объему) атмосферы Земли. В земной коре кислород – самый распространенный элемент; на его долю приходится почти половина общей массы земной коры. В земной коре кислород присутствует в виде соединений с другими элементами – воды, силикатов и оксидов. Много кислорода и на Луне, но здесь в свободном виде он не встречается и содержится только в виде соединений в составе лунных горных пород. Когда межпланетные путешествия станут обычным делом, может оказаться экономически выгодным добывать кислород из горных пород, расположенных на поверхности Луны; на Земле мы выполняем обратную задачу, получая металлы путем обескислороживания руд.

Хотя кислород является одним из основных компонентов воздуха и из этого почти неисчерпаемого источника его получают в промышленном масштабе перегонкой жидкого воздуха, в земной атмосфере он появился сравнительно недавно. В атмосфере молодой Земли кислорода не было. В небольших количествах он образовывался, когда молекулы воды (6), выделявшиеся из горных пород, распадались под влиянием интенсивной солнечной радиации, а высвобождавшиеся при этом атомы кислорода соединялись в молекулы. Основная же масса кислорода нашей атмосферы возникла только после появления первых фотосинтезирующих клеток – прокариот *, известных под названием сине-зеленые водоросли (или цианобактерии). Эти одноклеточные живые организмы, лишенные клеточного ядра, в ходе синтеза



Окраска этих поросят йоркширской породы обусловлена молекулами гемоглобина, в которых молекулы кислорода связаны с имеющимися в них атомами железа. Кожа человека европеоидной расы имеет розовый оттенок по той же причине.



При −183 °С кислород превращается в голубоватую жидкость, обладающую магнитными свойствами. Окраска жидкого кислорода обусловлена взаимодействием соседних молекул и поэтому газообразный кислород бесцветен.

своих углеводов (79) усваивали водород из воды (одновременно выделяя кислород), а углерод и кислород из диоксида углерода. Следовательно, тот самый кислород, который сейчас мы ценим так высоко, который необходим для существования большинства живых организмов и который человеку приходится брать с собой при освоении любой непривычной среды, например космического пространства или глубин океана, когда-то был загрязняющим веществом в атмосфере, благоприятной для развития иных форм жизни. Это грандиозное загрязнение атмосферы оставило свой отпечаток на земле, когда появившийся в результате фотосинтеза кислород окислил растворенные в морях соединения железа. Земля покрылась ржавчиной – оксидом железа, а мощные залежи красной железной руды и сегодня напоминают нам об этой эпохе.

Чистый кислород представляет собой газ без цвета, вкуса и запаха, конденсирующийся при сильном охлаждении в светло-голубую жидкость. Появление окраски обусловлено кооперативным эффектом *пар* молекул при поглощении света; такой эффект возможен только в жидком состоянии, когда молекулы находятся достаточно близко друг от друга. Кислород, кроме того, обладает необычными магнитными свойствами. Наиболее наглядно это свойство можно продемонстрировать, притянув магнитом жидкий кислород; газообразный кислород также способен намагничиваться. На этом свойстве кислорода, в частности, основан метод определения содержания кислорода в искусственной атмосфере, например в инкубаторах для выхаживания недоношенных детей. В таких случаях измеряют магнитные характеристики газовой смеси и по результатам измерений вычисляют концентрацию кислорода.

Кислород очень реакционноспособен. Если молекулу кислорода разорвать (например, сильным нагреванием), то получающиеся атомы могут образовать прочные связи с другими элементами. Прочность этих связей объясняется небольшими размерами атома кислорода, благодаря чему его ядро достаточно сильно притягивает соседние электроны, в том числе и электроны других атомов, к которым оно может подойти довольно близко. В силу своей реакционноспособности кислород существует в атмосфере в виде *двухатомных молекул*, состоящих из двух связанных друг с другом атомов.

Газообразный кислород в огромных количествах используется в сталелитейной промышленности, где для изготовления 1 т металла требуется приблизительно 1 т кислорода. Кислород продувают через неочищенное расплавленное железо; при этом он соединяет-

ся с различными примесями, в частности с углеродом, в результате чего бо́льшая часть примесей удаляется в виде газов. Для этой цели выгоднее применять именно кислород, а не воздух, потому что последний представляет собой главным образом азот (3), который при продувке металла уносит с собой слишком много тепла.

АЗОТ (3) N_2



Азот – самый распространенный в земной атмосфере газ; на его долю приходится 78% (по объему) воздуха, так что примерно три четверти вдыхаемого нами воздуха составляет азот. Весь этот азот, как и другие газы примитивной атмосферы молодой Земли, по всей вероятности, образовался путем выделения из горных пород. Однако в отличие от водорода молекулы азота слишком тяжелы и обладают слишком малой скоростью, чтобы они смогли преодолеть земное притяжение; кроме того, молекулы азота слишком мало реакционноспособны и поэтому не могут соединяться с другими веществами с такой же легкостью, как молекулы кислорода. В результате в атмосфере в течение очень длительного времени сохраняется высокое содержание азота.

Как и кислород, азот образует двухатомные молекулы, однако в молекуле N_2 атомы связаны *тройной* связью: $N \equiv N$. Именно по этой причине молекула азота представляет собой одну из наиболее устойчивых молекул, которая может без всяких последствий переносить такие столкновения с другими молекулами, какие в случае кислорода с двойной связью в молекуле наверняка привели бы к реакции. Относительно низкая реакционная способность азота позволяет ему выполнять полезную функцию разбавителя опасного (в больших концентрациях) кислорода воздуха. Если бы в земной атмосфере не было азота, то от одной единственной искры на земле уже давным-давно сгорела бы вся растительность. Инертность азота, однако, не следует путать с инертностью аргона, которая обусловлена свойствами индивидуальных атомов, не способных соединяться с другими атомами. Напротив, низкая реакционная способность азота есть свойство не его атомов, а *молекул*, и обусловливается наличием трех прочных связей в его молекуле. Как только эти связи разрываются, азот становится чрезвычайно реакционноспособным и, как мы увидим ниже, образует многочисленные и разнообразные соединения.

Множество молекул живых клеток, в частности молекулы белков*, содержат атомы азота. Значит, азот необходим для роста любых растений, в том числе зерновых культур. Включение азота в живые организмы – сначала в растения, а затем в организмы животных – начинается с его превращения в оксиды азота (11, 12) при грозовых разрядах в воздухе и при действии солнечной радиации на верхние слои атмосферы. Эти гораздо более реакционноспособные соединения азота затем смываются в почву дождем.

Основной путь перехода атмосферного азота в почву называется *фиксацией азота*, т.е. естественным или искусственным включением азота в соединения. Осуществлять биологическую фиксацию азота могут только некоторые прокариоты, в том числе бактерии, особенно цианобактерии (сине-зеленые водоросли), и актиномицеты (разветвленные многоклеточные организмы, напоминающие плесневые грибы). Некоторые из этих бактерий (в частности, *Azotobacter* и *Clostridium*) могут существовать и функционировать самостоятельно, без участия других организмов, но наиболее важные азотфиксирующие бактерии (*Rhizobium*) образуют симбиотические ассоциаты с высшими расте-

ниями, в первую очередь с бобовыми (клевером, горохом, фасолью, люцерной, акацией), в корнях которых они поселяются. Во всех случаях фиксацию азота осуществляет ферментная система, называемая *нитрогеназой* и состоящая из двух белков. Молекула одного из этих белков содержит 2 атома молибдена, 32 атома железа и 25–30 атомов серы (а также скелет из множества атомов углерода). Другой белок из нетипичных для живых систем элементов содержит только железо. Чрезвычайно интересен тот факт, что для функционирования этой важнейшей ферментной системы, лежащей в основе всех пищевых цепей, необходим молибден – редкий элемент, несколько атомов которого на земле приходится на миллион атомов других элементов. Механизм действия нитрогеназы представляет очень большой интерес для химиков и для промышленности. Действительно, если бы этот процесс удалось воспроизвести в промышленном масштабе, то человечество получило бы в свое распоряжение идеальный способ связывания атмосферного азота, который затем можно было бы использовать как удобрение. Эта проблема могла бы быть решена еще более изящно, если бы методами генетической инженерии удалось включить ген нитрогеназы в геном культурных растений; тогда растение по мере роста само обеспечивало бы себя удобрениями.

Считается, что цианобактерии, которые получают энергию от Солнца, углерод – из диоксида углерода, а азот – непосредственно из воздуха, были первыми живыми организмами на Земле. В пользу этой гипотезы говорит тот факт, что в 1883 г. после извержения вулкана Кракатау, уничтожившего все формы жизни в довольно обширной зоне вокруг вулкана, цианобактерии были первыми живыми организмами, появившимися в этой мертвой зоне. Даже названия некоторых ареалов земного шара связано с цианобактериями;



Клубеньки *Rhizobium leguminosarum* на корнях гороха *Pisum sativum*. (Увеличено в 1,5 раза.)

так, Красное море получило свое название из-за процветающих в этом море огромных колоний красных цианобактерий.

Биологическая фиксация азота осуществляется слишком медленно и только крайне ограниченным числом организмов, поэтому такой процесс не в состоянии обеспечить питательными веществами колоссальные площади земельных угодий, на которых человек возделывает сельскохозяйственные культуры. По этой причине человеку приходится переводить в соединения огромное количество азота воздуха и затем вводить эти соединения в почву в виде удобрений. Для этого молекулы азота расщепляют и образовавшиеся атомы азота соединяют с водородом; таким путем получают аммиак (7), который может быть внесен в почву как таковой, а может быть превращен в другие удобрения. Взятый из атмосферы естественным или искусственным путем азот в результате разложения растительных и животных тканей в конце концов возвращается в атмосферу. При этом сначала при деградации белковых молекул азот выделяется в виде аммиака, который затем расщепляется до молекулярного газообразного азота.

ДИОКСИД УГЛЕРОДА (4) CO_2



Диоксид углерода (раньше его чаще называли углекислым газом) – это тот газ, который мы выдыхаем. В самом деле, диоксид углерода является одним из конечных продуктов усвоения тех органических соединений, которые мы потребляем как пищу. Когда органическое соединение сгорает (в том числе и в чрезвычайно сложных процессах медленного горения в живых клетках; такие процессы называют *метаболизмом*), каждый атом углерода соединяется с двумя атомами кислорода и образуется диоксид углерода. (При недостатке кислорода может образовываться и газообразный монооксид углерода CO.) При обычном горении распад молекул и образование прочных углерод-кислородных связей сопровождается выделением энергии в виде тепла. Диоксид углерода представляет собой конечный пункт на пути соединения углерода с кислородом, и его образование сопровождается выделением максимального количества энергии. Диоксид углерода – это мертвая форма углерода. Но даже в этой форме углерод не инертен. Действительно, зеленые растения, используя энергию солнечного света, усваивают диоксид углерода из атмосферного воздуха, соединяют его с водородом (который они получают из воды) и таким образом строят свои углеводы (79); этот процесс называют *фотосинтезом*. Фотосинтез и растворение диоксида углерода в океанах поддерживают его концентрацию в воздухе на постоянном уровне (или, во всяком случае, мы надеемся на это).

Выделяющаяся при образовании диоксида углерода энергия может расходоваться мышцами (например, при поднятии груза) или мозгом (в процессе умственной деятельности) человека. Диоксид углерода является также конечным продуктом утилизации углеводов при брожении – форме неполного дыхания, при котором в качестве другого конечного продукта образуется спирт (27). Именно диоксид углерода является тем газом, который образует пену на пиве и пузырьки в шампанском, потому что, открывая бутылку, мы снижаем давление и тем самым уменьшаем растворимость газа. С диоксидом углерода мы сталкиваемся в случае газированной, содовой или сельтерской воды, а также других напитков, в которые могут быть введены также различные вкусовые добавки. В



Большая часть начального диоксида углерода планеты в настоящее время сконцентрирована в карбонатных горных породах, представляющих собой спрессованные остатки раковин моллюсков. Раковины окрашены включенными примесями, в особенности ионами железа.

воде диоксид углерода образует очень слабую *угольную кислоту;* это она пощипывает язык, улучшает вкусовые качества и обладает слабыми бактерицидными свойствами. Говорят, что угольная кислота также ускоряет поток от желудка к кишечнику; возможно, именно с этим свойством связана известная быстрота опьяняющего действия шампанского.

По содержанию в сухом земном воздухе диоксид углерода занимает четвертое место, а в атмосферах Марса и Венеры он является основным компонентом. Когда-то в атмосфере Земли также было очень много диоксида углерода, но затем он постепенно растворялся в океанах, и в наше время бóльшая часть атмосферного диоксида углерода молодой Земли лежит у нас под ногами в виде карбонатных горных пород – мела и известняка. На горячей поверхности Венеры океаны не могли сформироваться, а на Марсе их объем был слишком мал (возможно, океаны там вообще никогда не существовали), поэтому на этих планетах весь диоксид углерода остался в атмосфере. Подсчитано, что на Земле суммарная масса карбонатных горных пород, диоксида углерода в атмосфере и в растворенном виде в океанах приблизительно равна массе диоксида углерода, находящегося сейчас в атмосфере Венеры. Если бы Земля была расположена всего лишь на 10 млн. км ближе к Солнцу (т. е. находилась бы от него на расстоянии 130 млн. км), то температура ее поверхности была бы слишком высока для образования океанов и Земля превратилась бы в планету, подобную Венере.

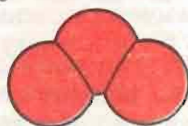
В атмосфере диоксид углерода частично выполняет роль ловушки инфракрасного излучения* нагретой земной поверхности. Поскольку диоксид углерода прозрачен для видимого солнечного света, последний может дойти до поверхности Земли через всю толщу атмосферы. Нагреваясь, земная атмосфера испускает инфракрасные лучи, которые уже не могут снова уйти в космическое пространство, потому что их поглощают молекулы диоксида углерода. Таким образом атмосфера нагревается; этот процесс называют *парниковым эффектом.* Правда, в настоящем парнике повышение температуры большей частью связано не с поглощением инфракрасного излучения, а с тем, что стекло препятствует конвективному смешению теплого воздуха, находящегося внутри парника, с холодным наружным воздухом. Такой механизм сохранения тепла в настоящем парнике был доказан сравнительно недавно, когда термин «парниковый эффект» уже широко использовался

климатологами и астрономами.

Диоксид углерода играет важную роль в хлебопечении при заквашивании теста. Обычная сода для печения (*пекарный порошок*) состоит из бикарбоната натрия ($NaHCO_3$), кислоты (или, как правило, двух кислот, например винной кислоты и кислой соли, алюмонатриевых квасцов) и крахмала, выполняющего роль наполнителя и агента, изолирующего частицы кислоты от частиц бикарбоната и тем самым не позволяющего им реагировать преждевременно. Интересно, что даже такой прозаический продукт, как сода для печения, имеет довольно сложный механизм действия, поскольку она должна обеспечивать выделение диоксида углерода в два этапа. Половина диоксида углерода, образующего множество крохотных пустот в тесте, выделяется при комнатной температуре после увлажнения винной кислоты. Выделение второй половины диоксида углерода обусловлено действием алюминиевой соли и происходит только при повышенной температуре. Этот диоксид углерода увеличивает размеры пустот, придавая хлебу пышность.

В более традиционных способах выпечки хлеба диоксид углерода образуется при действии дрожжей на сахар и другие небольшие молекулы углеводов. Частицы дрожжей в тех или иных количествах всегда имеются в воздухе, но для большей технологичности и воспроизводимости процесса обычно применяют штамм *Saccharomyces cerevisiae*, который предварительно культивируют в разбавленной мелассе.

ОЗОН (5) O_3



Озон присутствует в одном из верхних слоев атмосферы, так называемом *озоновом слое*, толщина которого составляет примерно 20 км, а его середина располагается на высоте 25–35 км над поверхностью Земли. Если весь этот озон собрать и сжать до давления, равного давлению атмосферы на уровне моря, то он образует слой толщиной около 3 мм. Этот озон образуется при поглощении ультрафиолетового излучения* Солнца молекулами, содержащими кислород; атомы кислорода отщепляются от этих молекул и затем, сталкиваясь с молекулами O_2, соединяются с ними. Образовавшиеся таким путем молекулы озона поглощают ультрафиолетовое излучение с другой длиной волны и при этом разрушаются. Таким образом, как в процессе синтеза озона, так и в ходе его разложения поглощается ультрафиолетовое излучение и тем самым обеспечивается защита живых организмов, находящихся на поверхности Земли. Поглощение ультрафиолетового излучения озоном настолько эффективно, что излучение с длиной волны около 250 нм при прохождении через озоновый слой ослабевает в 10^{30} раз. Для существа, обладающего способностью воспринимать свет только в диапазоне 250 нм, даже в полдень небо казалось бы абсолютно черным.

Озон представляет собой голубой газ с характерным запахом («ozein» по-гречески означает «пахнуть»). При охлаждении озон конденсируется в сине-черную взрывчатую жидкость. Озон можно обнаружить по запаху вблизи электрических машин и после грозового разряда, так как он образуется и при электрических разрядах в воздухе. На высотах около 15 км озон, проникая в салоны пассажирских самолетов, может вызывать кашель и болезненные ощущения в груди, поэтому поступающий в салоны воздух очищают, пропуская через фильтры, в которых он каталитически превращается в обычный кислород. Атмосферный озон реагирует с углерод-углеродными двойными связями каучука (63) и тем самым вносит свой вклад в его старение.

Вода и аммиак

Молекулы некоторых очень важных соединений построены из одного центрального атома какого-либо элемента, окруженного атомами водорода, так что все возможности образования химических связей полностью исчерпаны. Каждую из таких молекул, к которым помимо обсуждаемых здесь воды и аммиака относится также метан (16), можно рассматривать как простейший представитель ряда более сложных соединений, в молекулах которых атомы водорода замещены на другие атомы или группы атомов. В воде центральным атомом является атом кислорода, а в аммиаке – атом азота. В каждом случае центральный атом относительно защищен от взаимодействий с другими соединениями оболочкой атомов водорода.

ВОДА (6) H_2O



На земле имеется громадное количество воды, бóльшая часть которой сосредоточена в океанах, покрывающих 71% поверхности планеты и имеющих среднюю глубину около 6 км. Вся эта вода выпала в виде дождей после того, как под влиянием разогрева внутренних зон молодой планеты из горных пород типа *слюды* (разновидности калий-алюминиевого силиката) были вытеснены атомы кислорода и водорода. Образовавшиеся из них молекулы воды выносились на поверхность потоками лавы и улетучивались в виде водяных паров, образуя гигантские облака; после охлаждения планеты содержащаяся в этих облаках вода выпадала на землю в виде дождей. Следовательно, наши океаны когда-то были составной частью горных пород.

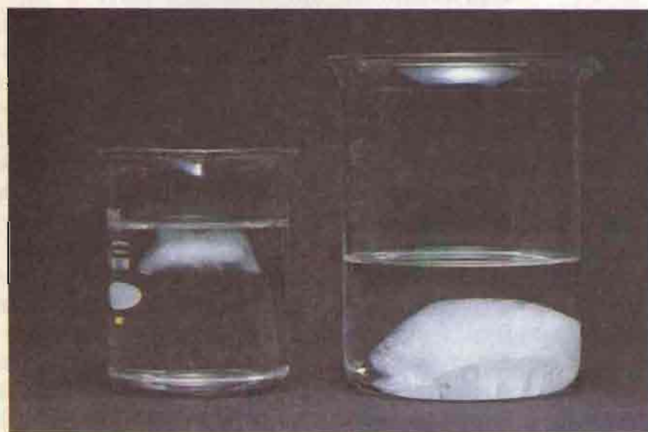
Самым удивительным свойством воды является тот факт, что она представляет собой жидкость при комнатной температуре. Действительно, вещество со столь малыми молекулами, казалось бы, должно быть газообразным подобно аммиаку (7), метану (16) и еще более близкому воде соединению – сероводороду H_2S (101). Необычное поведение воды объясняется наличием в ее молекуле крошечных атомов водорода и неподеленной электронной пары на атоме кислорода, а также способностью атома кислорода сильно притягивать электроны. Благодаря всем этим эффектам молекулы воды оказываются связанными друг с другом сетью водородных связей (с. 21). Одна молекула воды может образовывать такие связи с четырьмя другими молекулами, каждая из которых способна соединяться с другими молекулами и т.д. В результате молекулы воды теряют характерную для газов способность к независимому движению и образуют подвижную жидкость.

Благодаря тем же прочным межмолекулярным связям вода замерзает при необычно высокой температуре. Все три формы воды – лед, жидкая вода и водяные пары – имеются на земле в изобилии, однако лишь ничтожная ее доля пригодна для питья. Действительно, 97% воды содержит слишком много солей, а 75% пресной воды сосредоточено на земных полюсах в виде льда. Оставшуюся воду можно пить (это примерно 1% общего ее количества), но большей частью она недоступна, так как залегает на очень больших глубинах. В результате человек непосредственно может использовать только воду озер и рек, составляющую всего лишь 0,05% общего ее количества. Немного ископаемой грунтовой воды человек извлекает, пробуривая глубокие скважины, но эта вода вновь уносится с поверхности по мере того,

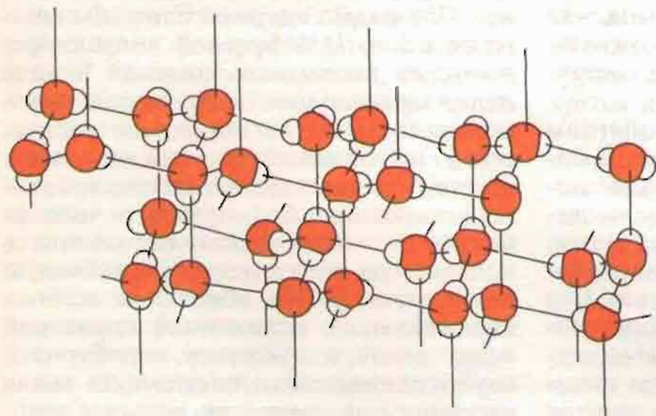
как мы забираем ее из скважин, не восполняя запасы воды в горных породах.

Необычные свойства воды не ограничиваются ее жидким состоянием при комнатной температуре. При замерзании плотность большинства веществ возрастает, а плотность льда при 0 °С *меньше* плотности воды при той же температуре. Именно по этой причине лед плавает на воде, образуя айсберги в океанах и прочную корку льда на прудах. Эта корка защищает находящуюся под ним воду от переохлаждения зимними ветрами и может предохранить водоем от замерзания на всю глубину. Именно благодаря этому обстоятельству в водоемах могут сохраняться живые организмы, даже если их поверхность покрыта льдом. Необычное изменение плотности воды при замерзании опять-таки обусловлено водородными связями, потому что при кристаллизации молекулы воды не только связываются, но и удерживаются теми же связями одна от другой на определенном расстоянии; каждая молекула держит соседнюю достаточно прочно, но как бы на расстоянии вытянутой руки. Следовательно, структура твердого льда (как и других твердых тел) более упорядочена, чем структура жидкой воды, поэтому плотность льда ниже плотности жидкой воды. Таким образом, плавающие айсберги являются свидетельством прочности водородных связей, и причиной гибели «Титаника» в конечном счете были водородные связи.

Вода является также превосходным



Айсберги (слева) плавают на поверхности воды, потому что плотность льда меньше плотности воды. Твердый бензол, как и большинство других твердых веществ, тяжелее жидкого бензола и тонет в нем.



Модель структуры льда.

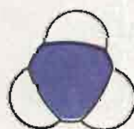
Толстый слой воды или льда имеет светло-голубую окраску, как этот ледник в Глейшер-Бей (шт. Аляска). Окраска обусловлена водородными связями между молекулами воды. ▷

растворителем. Она легко смешивается со спиртом (27), например в спиртных напитках, так как молекулы воды могут образовывать водородные связи и с молекулами спирта. По той же причине легко растворяется в воде сахар (81). Многие ионные твердые вещества также растворимы в воде; соленость морской воды обусловлена наличием растворенной соли и других минералов. Растворимость ионных веществ связана с тем, что молекулы воды удачно имитируют окружение иона в кристалле.

Вода является идеальной средой для таких процессов, как транспорт питательных веществ в клетки и вымывание минералов из горных пород, в результате чего сформировались многие из знакомых нам деталей земного ландшафта. Вода, очевидно, необходима для жизни, поскольку она создает внутри клетки такую среду, которая способствует миграции других молекул. Вода может переносить молекулы в клетки, обеспечивать их подвижность внутри клеток и транспортировать молекулы из клеток в их окружение (в том числе и молекулы, являющиеся отходами клеточной жизнедеятельности). Вода может переносить столь необходимые для функционирования живых организмов органические молекулы, например глюкозу (79), и ионы ряда элементов, в том числе натрия, калия и кальция. Более того, вода способна выполнять все эти функции при температуре живого организма, поскольку в этих условиях она является жидкостью. К счастью, она не растворяет входящий в состав костных тканей фосфат кальция; поэтому скелет человека не растворяется в жидкостях своего же организма и мы достаточно твердо держимся на ногах.

Цвет чистой воды (на белом фоне при толщине слоя около 2 м вода кажется светло-голубой) также обусловлен водородными связями. Когда одна молекула воды колеблется, она заставляет колебаться и связанные с ней другие молекулы воды, в результате чего вода в небольшой степени поглощает красный цвет и приобретает голубоватый оттенок. Тот же самый светло-голубой цвет часто можно наблюдать и в толстом слое льда.

АММИАК (7) NH_3



Аммиак – газ с резким запахом – получил свое название от древнеегипетского слова «аммониан»; так называли поклоняющихся богу Амону. Во время своих ритуальных обрядов они вдыхали "sal volatile" (что по-латыни обозначает «летучая соль»; так раньше называли хлорид аммония, NH_4Cl) – тот самый, который позднее давали нюхать при обмороках. Хлорид аммония встречается в природе в трещинах вблизи вулканов; он пахнет аммиаком, потому что при нагревании испаряется, разлагаясь на аммиак и хлористый водород.

Аммиак – один из самых важных продуктов химической промышленности; именно с него начинается цепь процессов производства пищевых продуктов. Каждый год мировая химическая промышленность производит больше молекул аммиака, чем любого другого химиката. Почти весь аммиак получают по *методу Габера*, в котором атмосферный азот (3) и молекулярный водород (H_2) соединяют при высоком давлении (примерно в 100 раз больше атмосферного) и большой температуре (около 700 °C) в присутствии катализатора *. Этот процесс утилизации атмосферного азота был изобретен немецким химиком Фрицем Габером во время первой мировой войны, когда Герма-

ния оказалась отрезанной от своих традиционных источников нитратов в Чили.

Процесс превращения атмосферного азота в аммиак называют *фиксацией* азота (3), хотя, возможно, правильнее было бы в этом случае употребить термин «мобилизация». В этом процессе разрываются прочные связи между атомами азота в молекуле N_2 и вокруг каждого из атомов создается окружение из менее прочно связанных атомов водорода. В результате азот приобретает большую реакционноспособность и может быть включен в аминокислоты (73–75), а затем и в белки (76–78) живых организмов. Следовательно, аммиак производится в таких огромных количествах именно потому, что он является источником усваиваемого азота. Основная сфера его применения – производство удобрений. В этих целях можно использовать аммиак как таковой, а можно превратить его сначала в азотную кислоту (14), а затем в нитраты. Аммиак является также исходным веществом для промышленного производства других азотсодержащих веществ, в том числе найлона (72) и фармацевтических препаратов.

В обычных условиях аммиак представляет собой бесцветный горючий газ. Он очень хорошо растворяется в воде, потому что способен образовывать водородные связи с ее молекулами. Высокая растворимость аммиака в водных средах является одной из причин известного резкого запаха этого газа, поскольку он способен легко растворяться в водной слизи, покрывающей обонятельный эпителий носа (с. 146). Возможно, вода обладала бы столь же резким запахом, если бы наши органы обоняния не были постоянно насыщены ею. Перезревший сыр типа камамбер или бри также пахнет аммиаком, потому что этот газ образуется при разложении азотсодержащих белковых молекул (76). Тот же самый процесс происходит и в стоялой моче (130).

При – 33 °С аммиак превращается в бесцветную жидкость, которая по своей растворяющей способности напоминает воду. Жидкий аммиак обладает очень интересной способностью растворять некоторые металлы (в том числе натрий, калий, кальций и в меньшей степени магний); растворы металлов в жидком аммиаке окрашены в интенсивно синий цвет, что объясняется захватом электронов в микрополостях между молекулами аммиака. Следовательно, эти жидкости представляют собой растворы электронов – чуть ли не электричество в стакане; переливая их из одного сосуда в другой, мы переливаем электроны.

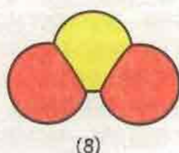
Аммиак можно рассматривать как простейшее соединение в ряду веществ, называемых *аминами*. Часто амины пахнут так же резко, как и аммиак; запах аминов, однако, имеет свою специфику и обычно более неприятен. Чтобы познакомиться с запахом аминов, достаточно понюхать путресцин (131) или близкое ему соединение кадаверин, образующиеся при разложении трупных тканей.

Смог, загрязнение окружающей среды и кислотные дожди

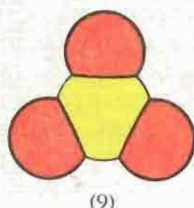
Мы рассказали о таком воздухе, каким он должен быть, со всеми его обычными безвредными компонентами. На самом же деле воздух, как правило, представляет собой нечто иное, потому что он содержит молекулы чужеродных соединений, образующихся в естественных и искусственных процессах, отходы которых поступают в атмосферу. В этом разделе будут описаны наиболее распространенные загрязняющие вещества, типичные для

воздуха больших городов. Безусловно, химия вносит свой вклад в загрязнение окружающей среды (особенно при содействии экономистов, политиков, физиков, фермеров, домовладельцев и других, кто вольно или невольно использует достижения этой науки); однако вредным свойствам описываемых здесь молекул (а также других, рассматриваемых в разделе «Опасные вещества») следует противопоставить колоссальные преимущества и выгоды, которые достигаются человеком с помощью других обсуждаемых в этой книге молекул.

ДИОКСИД СЕРЫ (8) SO_2
ТРИОКСИД СЕРЫ (9) SO_3



(8)



(9)

Точно так же как при горении углерода и органических соединений, углерод, соединяясь с кислородом, образует диоксид углерода, так и при горении на воздухе желтого элемента серы образуется диоксид серы – бесцветный, тяжелый, токсичный, негорючий газ с удушающим запахом. Тот же самый конечный продукт образуется и при сгорании соединений, содержащих атомы серы, в том числе некоторых компонентов нефти и угля. Диоксид серы выбрасывается также из трещин вблизи вулканов и образуется на метал-



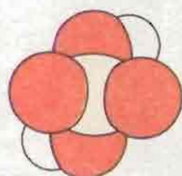
Циклические молекулы элементарной серы построены из восьми атомов серы и имеют форму короны. В зависимости от способа упаковки циклических молекул они образуют глыбы *ромбической серы* или иглы *моноклинной серы*. При комнатной температуре первая модификация устойчивее.

лургических предприятиях при обжиге железных или медных руд (пирита, FeS_2, и сульфида меди, CuS) в процессах получения соответствующих металлов. Он образуется также при окислении * на воздухе летучих соединений, содержащих серу и возникающих при распаде растительных и животных тканей. Промышленные предприятия ежегодно выбрасывают в атмосферу приблизительно 200 млрд. кг серы, а еще около 300 млрд. кг поступает из природных источников.

Благодаря способности соединяться с кислородом диоксид серы применяется как консервирующее средство для некоторых пищевых продуктов и напитков; в отсутствие диоксида серы кислород воздуха мог бы привести к преждевременной порче этих продуктов. В присутствии диоксида серы лучше сохраняются соединения, ответственные за цвет и вкус сушеных фруктов и фруктовых соков. Диоксид серы применяют в виноделии частично для подавления роста диких штаммов дрожжей и бактерий, которые могли бы превратить виноградный сок в уксус (32), а частично для предотвращения окисления *. К белым винам диоксид серы добавляют в бóльших количествах, поэтому он успешно предотвращает окисление светло-желтого пигмента.

Путем сжигания серы человек производит огромное количество диоксида серы, использующегося для получения серной кислоты (10). Для этого молекулы серы в присутствии катализатора * вводят в реакцию с атомами кислорода, в результате чего бóльшая часть диоксида превращается в триоксид серы. Без катализатора такое превращение происходит очень медленно, как, например, при окислении атмосферного диоксида серы в водяных каплях. Триоксид серы энергично реагирует со многими веществами и обычно сразу же после образования его превращают в серную кислоту.

СЕРНАЯ КИСЛОТА (10) H_2SO_4

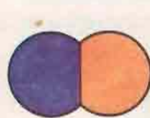


Серная кислота (в чистом виде представляющая собой вязкую, маслянистую жидкость) по применимости превосходит все другие химикаты; ни одно другое вещество не производится в таком большом количестве. (Химическая промышленность производит большее число *молекул* аммиака, но молекула последнего намного легче молекулы серной кислоты.) Серная кислота применяется на том или ином этапе получения почти любого продукта. Серная кислота настолько важна, что объем ее годового производства может служить мерой степени индустриализации государства и его активности на мировом рынке. В последнее время, впрочем, наметился сдвиг в сферах использования серной кислоты; теперь бóльшую ее часть применяют для производства фосфатных удобрений, а поверхностную обработку стали чаще осуществляют с помощью соляной кислоты. Следовательно, в наше время объем производства серной кислоты говорит скорее об уровне развития сельского хозяйства, а не промышленности.

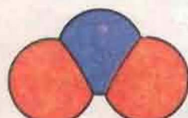
Серная кислота может выпадать с дождем; именно так рождаются *кислотные дожди*. В таких случаях серная кислота образуется в атмосферных водяных капельках в результате окисления диоксида серы (8) до триоксида (9).

Эти голожаберные (морские моллюски), защищаясь, выделяют серную кислоту.

ОКСИД АЗОТА (11) NO
ДИОКСИД АЗОТА (12) NO_2



(11)



(12)

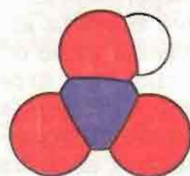
Эти оксиды образуются в результате соединения азота с кислородом в камерах сгорания и горячих выхлопных газах автомобильных и самолетных двигателей; в таком случае их не различают и сумму оксидов азота обозначают символом NO_x. Обычно сначала образуется оксид азота, который вместе с продуктом его дальнейшего окисления, диоксидом азота, накапливается перед рассветом и в часы наи-

более интенсивного автомобильного движения. На рассвете, когда солнечная радиация начинает индуцировать химические реакции, образуется также озон (5).

Диоксид азота представляет собой тяжелый оранжево-красный газ; вместе с частицами дыма он обусловливает цвет смога. Причиной окраски как диоксида азота, так и многих других веществ, придающих нашему миру всю его неповторимую прелесть, является процесс *поглощения* света. В других случаях окраска может быть вызвана и другим процессом – эмиссией * (т. е. испусканием) света (с. 27), в том числе эмиссией света раскаленными телами. На с. 172 мы объясним, каким образом возникает окраска при поглощении света; это объяснение в одинаковой степени относится как к диоксиду азота, так и к окраске растений.

Большие количества оксида азота получают в промышленности в производстве азотной кислоты (13). В этом процессе исходным веществом является аммиак (7), который вводят в реакцию с кислородом в присутствии катализатора *. По сути дела, такая реакция представляет собой управляемое горение аммиака, при котором одни атомы кислорода уносят от аммиака атомы водорода, превращаясь при этом в молекулы воды, а другие соединяются с атомом азота. Если образовавшийся оксид азота охладить и смешать с новой порцией кислорода, то его молекулы присоединят еще по одному атому кислорода и превратятся в коричневый диоксид азота.

АЗОТНАЯ КИСЛОТА (13) HNO_3



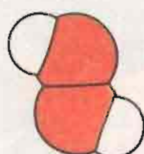
В атмосфере азотная кислота образуется при растворении диоксида азота в воде; в таких случаях спустя некоторое время она выпадает на землю как составная часть кислотных дождей. Чистая азотная кислота представляет собой бесцветную жидкость; знакомая по школьным лабораторным работам соломенная окраска разбавленной азотной кислоты обусловлена присутствием диоксида азота, образующегося при ее частичном разложении. В промышленности азотную кислоту получают растворением в воде диоксида азота, который в свою очередь синтезируют окислением аммиака.

Азотная кислота является исходным веществом для получения *нитратов* – ионных соединений, содержащих нитратный ион. К их числу относится нитрат аммония (NH_4NO_3), широко применяющийся в качестве удобрения, поскольку он содержит очень много азота и, подобно почти всем нитратам, хорошо растворяется в воде. Растворимость нитратов является причиной того, что в минералах и горных породах они встречаются редко, так как попросту вымываются водой. Исключением является чилийская селитра *Chile salpeter* (нитрат натрия, содержащий примеси), большие залежи которой имеются в пустынных районах Чили. Ее происхождение точно не известно; возможно, что эти залежи образовались в результате разложения останков растительных и животных организмов. В качестве удобрения ранее применяли также гуано – отложения, содержащие как фосфор, так и нитраты. Гуано представляет собой экскременты птиц, питающихся рыбой; большие количества гуано обнаружены на сухих скалистых островах вблизи перуанских берегов.

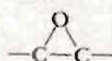
Если в молекуле азотной кислоты атом водорода заменить на атом углерода (и связанные с ним другие угле-

родные атомы), то свойства молекулы изменятся радикальнейшим образом. Чтобы понять, что́ именно мы имеем здесь в виду, достаточно ознакомиться со свойствами тринитротолуола, ТНТ (154).

ПЕРОКСИД ВОДОРОДА (14) H_2O_2



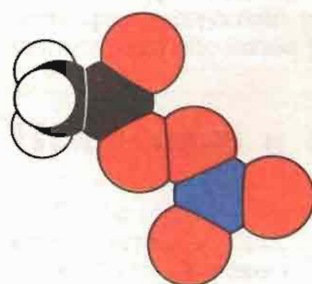
Введение в молекулу воды еще одного атома кислорода мало изменяет физические свойства соответствующего соединения, но по своим химическим свойствам пероксид водорода (раньше его называли также перекисью водорода) резко отличается от воды. Пероксид водорода является мощным окислителем; при контакте с ним разрушается большинство органических соединений. С этим свойством пероксида водорода отчасти связана его роль в загрязнении атмосферы: когда в фотохимическом смоге образуются фрагменты пероксида водорода (такие, как HO_2 и HO), они атакуют молекулы продуктов неполного сгорания топлива и превращают их в лакриматоры (слезоточивые вещества), например в ПАН (15). Высокая химическая активность пероксида водорода используется, в частности, при приготовлении средств для обесцвечивания волос, а в более крупном масштабе – для отбеливания бумажной пульпы. Отбеливающие свойства пероксида водорода связаны с его способностью окислять и разрушать пигменты, в том числе меланин (142), ответственный за цвет черных, каштановых и еще более светлых волос. Часто окраска обусловлена молекулами, в которых имеются цепочки атомов углерода с чередующимися простыми и двойными связями. Молекула пероксида водорода атакует двойные связи и после разрыва одной их них внедряет свой атом кислорода между атомами углерода, образуя трехчленный цикл

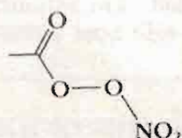


называемый *эпоксидным кольцом*. При нарушении чередования простых и двойных связей окраска исчезает. Пероксид водорода выгодно отличается от других отбеливающих агентов, например хлора, тем, что продукты его разложения – кислород и вода – не являются загрязняющими веществами.

Мед содержит следовые количества пероксида водорода; в этом случае он является продуктом активности фермента *, окисляющего глюкозу (79). Именно с его присутствием связано известное антибиотическое действие меда, благодаря чему мед применяли ранее при перевязке ран. Существуют, однако, лучшие и более гигиеничные источники пероксида водорода, чем пчелы.

ПЕРОКСИАЦЕТИЛНИТРАТ (15) $C_2H_3O_5N$

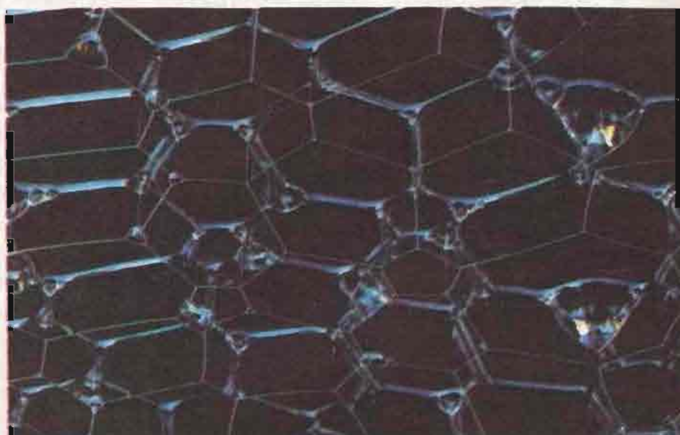




Пероксиацетилнитрат (ПАН) – это такое производное пероксида водорода, в котором один атом водорода замещен на группу CH_3 —CO—, а другой – на группу —NO_2. Обладающие пероксидным звеном —O—O—(14) и другими атомами кислорода, молекулы ПАН должны быть чрезвычайно активными.

ПАН обнаружен в фотохимическом смоге. Он является мощным лакриматором; именно он вызывает раздражение слизистой оболочки глаз во время смога. Лакриматорные свойства ПАН обусловлены тем, что в ответ на его появление слезные протоки выделяют солевой раствор (в состав которого входят и различные антитела на тот случай, если чужеродное вещество несет и бактериальную инфекцию), пытаясь смыть непрошенного гостя. ПАН образуется на ярком солнечном свету из фрагментов несгоревшего углеводородного топлива (20), являющихся источником групп —CH_3, кислорода, обеспечивающего звено —O—O—, и диоксида азота, из которого формируется группа —NO_2. ПАН в основном ответствен за тот ущерб, который смог причиняет растительности; благодаря очень высокому содержанию кислорода ПАН вызывает окисление * (по сути дела, частичное сгорание) любого органического вещества, с которым он контактирует.

2 Топливо, жиры и масла



Мыльные пузырьки между стеклянными пластинками.

Теперь мы перейдем к изучению основных типов молекул, которым будет уделено внимание во всех оставшихся разделах книги. Познакомившись с органическими молекулами, вы начнете понимать, как из соединяющихся главным образом друг с другом атомов углерода возникают сложнейшие сети. Прототипом всех органических соединений можно считать метан. Из метана (по крайней мере теоретически) можно сформировать цепи, кольца и сети связанных углеродных атомов, к которым могут быть присоединены атомы других элементов, в первую очередь кислорода.

Многие молекулы, которые с точки зрения их строения можно рассматривать как производные метана, имеют в нашем мире огромное значение; они используются в природе, синтезируются и модифицируются на предприятиях химической промышленности и применяются каждым из нас. Некоторые из них попросту сжигают как топливо. Два довольно обычных, но очень важных типа молекул – спирты и карбоновые кислоты – используются природой и химиками для создания химических связей между цепями углеродных атомов. Вы встретитесь с их сочетанием (сложными эфирами) в различных разделах книги. Сложными эфирами являются жиры и масла, которые выполняют функции пищевого резерва нашего организма, которые в течение жизни мы потребляем тоннами и

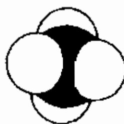
от избытка которых нам не всегда удается полностью избавиться. Некоторые жиры человек расщепляет; на примере продуктов расщепления вы увидите, как химикам удается модифицировать молекулы так, что они могут захватывать загрязнения и, сохраняя растворимость в воде, выполнять роль мыла.

Природный и сжиженный нефтяной газ

В 50-е годы нашего столетия вместо искусственного газа, получаемого из угля, стали широко использовать природный газ, содержащийся в пористых горных породах. В наши дни природный газ перекачивают по трубопроводам, пересекающим целые страны и континенты. Большую часть этого газа сжигают для отопления жилых и производственных зданий, но частично его используют и как сырье для синтеза органических соединений. В этом разделе мы расскажем о некоторых типичных компонентах природного и сжиженного нефтяного газа, которым, в частности, заполняют газовые баллоны, применяемые там, куда трудно подвести природный газ. Все рассматриваемые здесь молекулы являются *углеводородами*, т. е. соединениями, содержащими только углерод и водород.

Природный газ, как и нефть, образовался путем распада органических веществ, возможно, в результате жизнедеятельности бактерий (точнее, цианобактерий), отрывающих от органических соединений атомы кислорода и таким образом образующих цепи углеводородных молекул. Чтобы такой микробиологический процесс преобладал над окислением, необходимы очень высокая скорость образования органических веществ и низкая концентрация конкурирующего кислорода. Такие условия создаются в осадочных пластах в прибрежных водах, где изобилуют морские организмы. Под влиянием уплотнения грязевого осадочного пласта образующиеся углеводороды в конце концов вытесняются в соседние пористые горные породы – чаще всего в песчаник (частицы кварца и силикатов, связанные силикатным или карбонатным цементом) или в известняк (карбонат кальция). Потеря углеводородов за счет их миграции в верхние слои предотвращается, если над пористой горной породой располагается непроницаемый пласт. Типичная ловушка для углеводородов состоит из *антиклинальной складки* (складки слоев горных пород, обращенной выпуклостью вверх), в которой песчаник покрыт непроницаемым глинистым сланцем (тонкоизмельченной осадочной горной породой, образовавшейся в результате уплотнения и частичной перекристаллизации глин). Газообразные углеводороды занимают верхние этажи пористой породы; ниже располагается нефть, заполняющая оставшиеся поры породы и плавающая на слое воды, которая залегает в порах нижнего этажа породы.

МЕТАН (16) CH_4

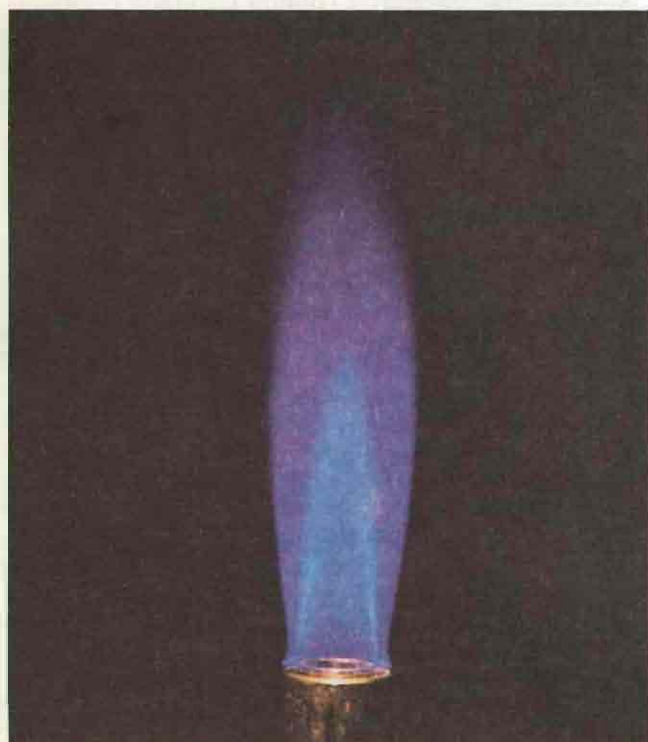


Молекулы, построенные из одного центрального атома элемента, вокруг которого расположены атомы водорода, просты, но очень важны. Самым наглядным примером таких молекул является *метан*, в котором роль центрального атома выполняет атом углерода [о происхождении названия см. раздел, посвященный метанолу (26)]. Поскольку в тетраэдрической молекуле

метана с атомом углерода связаны четыре атома водорода, способность углерода образовывать связи полностью использована. В то же время, как вы увидите ниже, метан можно рассматривать в качестве предшественника всех органических соединений, образующихся при последовательной замене атомов водорода на другие атомы и группы атомов. Таким образом, простая, даже примитивная молекула метана является родоначальницей самого большого класса соединений.

Метан представляет собой нетоксичный горючий газ без цвета и запаха. Метан – это в какой-то степени беспорядочно движущиеся атомы углерода с тем отличием, что окружающая каждый атом углерода оболочка атомов водорода исключает возможность реакции одного атома с другим и образования твердого углерода. В естественных условиях метан образуется некоторыми бактериями, способными отщеплять один атом углерода от усваиваемых ими органических веществ; если образующийся метан не захватывается горными породами, он может выделяться в виде так называемого *болотного газа*. Метан является основным компонентом природного газа и составляет около 95% газа из американских континентальных месторождений, 75% газа из техасского месторождения и около 70% пенсильванского газа.

В газовом пламени, в котором метан соединяется с кислородом, последний отщепляет атомы водорода от тетраэдрических молекул метана, образуя молекулы воды (6), а оставшийся атом углерода также присоединяет атомы кислорода и превращается в диоксид углерода (4). Зеленовато-голубой цвет пламени обусловлен эмиссией энергетически возбужденных молекул C_2 и CH, на короткое время образующихся в ходе горения. При недостатке воздуха углерод может окисляться не полностью; тогда образуются моно-



Цвет газового пламени обусловлен энергетически возбужденными атомами и молекулами, высвобождающими избыточную энергию в виде света.

оксид углерода (CO) и несгоревшие частицы углерода (сажа), представляющие собой миллиарды соединенных друг с другом атомов. В таких условиях пламя становится желтым, а свет испускается главным образом раскаленными частицами углерода.

Голубой и зеленый цвета метанового пламени обусловлены возбуждением электронов и их переходом на новые, богатые энергией уровни в молекулах C_2 и CH. Возбужденные электроны возвращаются на исходные уровни почти мгновенно; при этом избыточная энергия высвобождается в виде света. Аналогичный процесс происходит при пропускании электрического разряда через аргон (1) и неон, а различные цвета испускаемого света обусловлены высвобождением разного количества энергии. Голубой и зеленый цвета света, испускаемого C_2 и CH, говорят о том, что в этом случае при возвращении электронов на исходный уровень выделяется большее количество энергии, чем в случае электрического разряда в неоне.

ЭТАН (17) C_2H_6

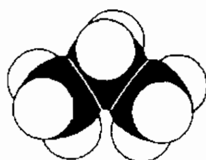


Теперь мы начнем понемногу усложнять молекулу метана. Для начала можно, например, разорвать одну связь C—H и поместить между атомами углерода и водорода группу $-CH_2-$. Этот углеводород, чуть более сложный, чем метан, называют *этаном*. На его примере мы впервые сталкиваемся со способностью атомов углерода соединяться друг с другом; именно благодаря этой способности могут образовываться невообразимо сложные молекулы органического мира.

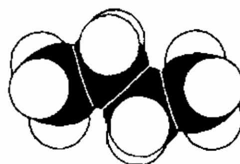
Этан, представляющий собой газ без цвета и запаха, составляет 30% природного газа из Пенсильвании; его добывают также из нефтяных скважин. Молекулы этана взаимодействуют друг с другом чуть сильнее, чем молекулы метана (усиление межмолекулярных взаимодействий—обычное явление при увеличении числа атомов, а следовательно, и электронов в молекуле), и хотя при комнатной температуре он является газом, этан конденсируется в жидкость при более высокой температуре (−89°C), чем метан (−162°C).

Намного важнее этана его ближайший аналог этилен (47), в который и превращают бо́льшую часть этана, содержащегося в природном газе (если последний не сжигают).

ПРОПАН (18) C_3H_8
БУТАН (19) C_4H_{10}



(18)



(19)

Пропан и бутан являются основными компонентами транспортируемого в баллонах сжиженного (нефтяного) газа. Оба соединения при комнатной температуре представляют собой газы, но бутан превращается в жидкость уже при 0°С, и поэтому баллонами с бутаном нельзя пользоваться при минусовых температурах. По этой причине бутан преимущественно применяют в южных районах США, а пропан, температура кипения которого при нормальном давлении равна −42°С, наиболее популярен в северных штатах. Бутан является также топливом для газовых зажигалок, в баллончиках которых он содержится под давлением в жидком виде. При полном сгорании пропана и бутана, как и в случае метана, в качестве конечных продуктов образуются диоксид углерода и вода.

Более 20% пропана, получаемого из природного газа, превращают в этилен (47) и его ближайший аналог – пропилен. Бутан часто используют как исходное сырье для получения синтетического каучука (64).

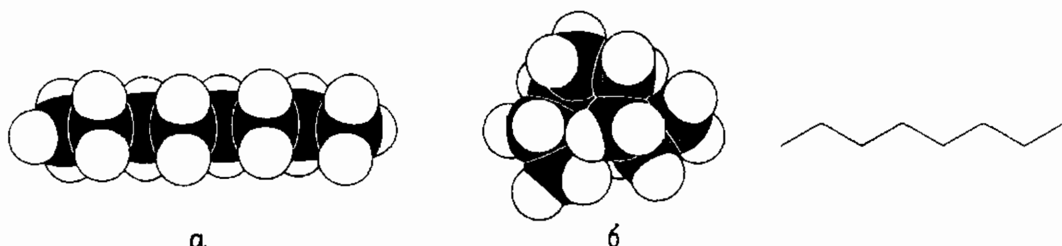
Бензин и уголь

Бензин, получаемый из нефти, т. е. из жидких продуктов трансформации морских организмов (об этом мы говорили на с. 47), и каменный уголь, представляющий собой спрессованные продукты разложения древних растений, являются двумя основными видами *ископаемого топлива* нашего столетия. И нефть, и уголь не подверглись дальнейшему окислению * благодаря тому, что они оказались изолированными от атмосферного кислорода толщами горных пород. Кроме того, нефть, перегонкой * которой получают бензин, а также продукты сухой перегонки угля представляют собой важнейшее сырье для нефтехимической промышленности и используются для получения многих из рассматриваемых ниже соединений. Действительно, они уже состоят из тех самых цепей и колец углеродных атомов, которые могут выполнять роль основных структурных элементов при построении более сложных молекул путем химического синтеза.



Так выглядит легкое печное топливо в поляризованном свете. Окраска возникает в результате интерференции световых лучей, проходящих через различные зоны в топливе с разными скоростями, и, следовательно, указывает на существование зон с разными плотностями и разными способами упаковки молекул.

ОКТАН (20) C_8H_{18}

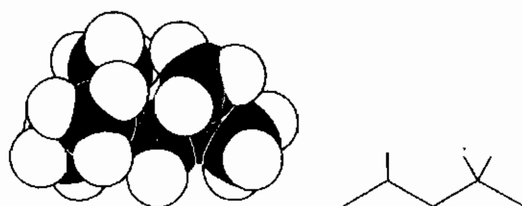


Если мы продолжим гипотетический процесс, который привел нас от метана (16) к этану (17), то можно прийти к молекуле октана. В молекуле октана в первоначальную связь С—Н метана введено столько групп $—CH_2—$, что образовалась цепочка из восьми последовательно связанных друг с другом атомов углерода (отсюда и название «октан»).

Молекулы углеводородов, содержащие 5–6 атомов углерода, взаимодействуют друг с другом настолько сильно, что при комнатной температуре эти соединения представляют собой жидкости, которые удобно транспортировать в цистернах. Но эти жидкости все еще слишком летучи и обладают слишком малой вязкостью, поэтому они не могут образовывать достаточно тонкий аэрозоль в карбюраторе двигателя. Напротив, октан является представителем соединений, содержащихся в бензине [что такое октановое число, мы узнаем позднее при описании соединения (21)]. Дизельное топливо менее летуче; в его состав входят углеводороды, молекулы которых содержат около 16 атомов углерода в цепи. Аналог октана с 16 атомами углерода называют *цетаном*, или, более строго, *гексадеканом*.

Октан называют *неразветвленным углеводородом*, потому что в его молекуле все углеродные атомы связаны друг с другом последовательно, в одной цепочке, без разветвлений. Из этого, однако, ни в коей мере не следует, что в реальной молекуле октана атомы углерода располагаются на одной прямой линии; напротив, углеводородная цепь всегда представляет собой ломаную линию, которая к тому же обладает очень высокой подвижностью и гибкостью, так как любой атом может вращаться вокруг связи, соединяющей его с соседним атомом. Поэтому в бензине одни молекулы октана скручены в шар или в клубок (20б), другие вытянуты, но не в прямую линию, а в зигзагообразную кривую (20а), а большинство молекул находится в той или иной промежуточной форме. Молекулы октана постоянно извиваются и вращаются, скручиваются и разворачиваются, поэтому канистра с бензином – это не сосуд с короткими палочками (молекулами октана), а скорее жестянка с чрезвычайно крохотными – размером с молекулу – очень подвижными червячками.

2,2,4-ТРИМЕТИЛПЕНТАН (21) C_8H_{18}



Название 2,2,4-триметилпентан – описательное, характеризующее структуру этой молекулы. Поскольку такой термин громоздок и труднопроизносим, обычно это соединение называют короче (и выразительнее) *изооктаном*. В дальнейшем изложении мы будем придерживаться этого же упрощенного названия. (Как и молекула октана, молекула изооктана имеет восемь углеродных атомов.)

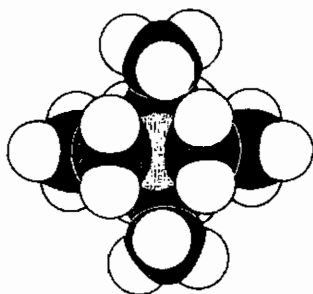
Изооктан может служить примером *разветвленных углеводородов*; действительно, его углеродная цепь имеет точки разветвления и боковые группы, напоминающие ответвления железнодорожной сети. Октан и изооктан имеют одну и ту же молекулярную формулу и, следовательно, являются *изомерами**, т.е. такими соединениями, которые имеют одно и то же число атомов каждого типа, но эти атомы связаны друг с другом различными способами.

Изооктан и другие разветвленные углеводороды являются лучшим топливом для двигателей внутреннего сгорания, чем неразветвленные углеводороды. В двигателе последние воспламеняются взрывообразно (возможно, потому, что их цепи углеродных атомов вытянуты), вызывая детонацию и снижение мощности двигателя. Разветвленные углеводороды, напротив, сгорают медленнее, нагревают газ в цилиндре более равномерно и оказывают не мгновенное давление на поршень. Способность сгорать без детонации описывается *октановым числом* топлива. Изооктану с его превосходными антидетонационными свойствами приписывают октановое число 100. Гептан [его молекула подобна молекуле октана (20), но имеет только семь атомов углерода] детонирует очень сильно, и ему приписывают октановое число 0. Таким образом, топливо с октановым числом 95 по своим антидетонационным свойствам эквивалентно смеси 95% изооктана и 5% гептана (по объему).

Дизельное топливо характеризуют аналогичным *цетановым числом* [цетан, как мы упоминали в разделе, посвященном октану (20), представляет собой гексадекан]. Цетановое число 100 отвечает чистому цетану, а цетановое число 15 (низшая точка на шкале цетановых чисел) – чистому гептаметилнонану, одному из разветвленных изомеров цетана, в молекуле которого семь групп $—CH_3$ выстроены подобно столбикам изгороди вдоль цепи из девяти углеродных атомов. Следует отметить, что для дизельного двигателя желательны быстро сгорающие молекулы с *неразветвленными* цепями. Это связано с различными принципами работы двух типов двигателей: в дизельном двигателе топливо разбрызгивается во время рабочего хода поршня и должно воспламеняться в момент поступления в цилиндр; напротив, в бензиновом двигателе внутреннего сгорания топливо вводится мгновенно в период, предшествующий рабочему ходу.

На нефтеперерабатывающих предприятиях содержание разветвленных углеводородов в бензине повышают путем *каталитического риформинга*. В этом процессе углеводороды с прямой углеродной цепью нагревают в присутствии катализатора*; при этом от неразветвленных молекул отщепляются те или иные фрагменты, присоединяющиеся затем в других центрах молекул, образуя разветвления.

ТЕТРАЭТИЛСВИНЕЦ (22) $Pb(C_2H_5)_4$

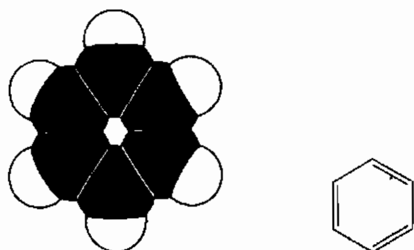


Тетраэтилсвинец является примером *металлоорганических* соединений, т. е. таких, в молекулах которых одна или несколько органических групп связаны с атомом металла. Молекулу тетраэтилсвинца можно представить себе как атом свинца, связанный с четырьмя *этильными* (CH_3—CH_2—) группами; последние расположены в углах тетраэдра. Молекула (22), в сущности, представляет собой атом свинца в плотном углеводородном окружении.

Практическая ценность молекул тетраэтилсвинца связана не с его атомом металла, а с тем, что они могут служить источником этильных групп. Связи углерод–свинец не отличаются высокой прочностью, поэтому в горячей камере сгорания двигателя внутреннего сгорания все четыре этильные группы легко отщепляются и затем принимают участие в горении углеводородного топлива, инициируя *радикальные цепные реакции* горения. В таких реакциях *радикал* (молекула с неспаренным электроном) атакует другую молекулу; в результате образуется еще один радикал, который может атаковать следующую молекулу, и т. д. Этильная группа является таким радикалом и поэтому может инициировать цепную реакцию, с которой и начинается горение топлива в двигателе.

К сожалению, свинец ядовит как для людей, так и для каталитических конвертеров, которыми снабжают автомобили. Такие устройства предназначены для обеспечения полного сгорания топлива до диоксида углерода и воды, чтобы продукты неполного сгорания не попадали в атмосферу, где под действием пероксида (14) из них могли бы образоваться вредные вещества. Поэтому добавки, содержащие свинец, оказались как бы под двойным запретом: с одной стороны, в большинстве стран их применение запрещено соответствующими правительственными постановлениями, а с другой – они изжили сами себя.

БЕНЗОЛ (23) C_6H_6



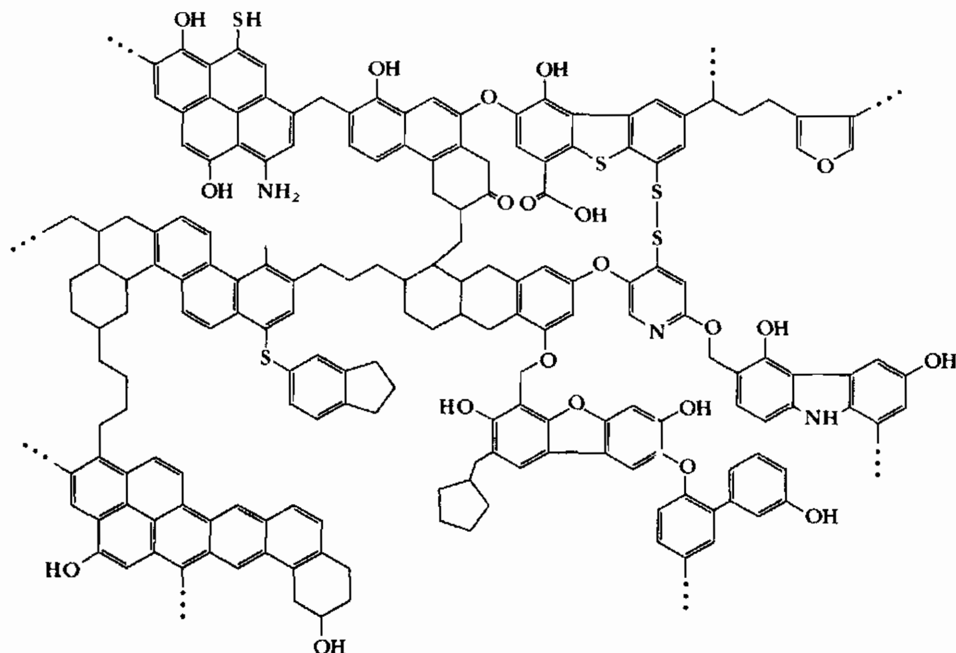
В молекуле бензола атомы углерода и водорода расположены в углах двух правильных шестиугольников, имеющих общий центр. Молекулы такой формы занимают особое место в химии в силу своей чрезвычайно высокой химической устойчивости. Бензольные кольца являются частью молекул многих более сложных органических соединений, в которых они играют роль относительно инертного носителя, с которым связаны другие реакционноспособные группы. Причины устойчивости бензольного кольца довольно сложны и включают снижение внутренней энергии, обусловленное возможностью движения связывающих

электронов по всему кольцу углеродных атомов.

Если к бензину добавить аналоги бензола, то антидетонационные свойства топлива улучшатся. Бензол и его производные называют *ароматическими соединениями*, потому что многие из них, в том числе и сам бензол, обладают характерным (но не всегда приятным) запахом. Их получают каталитическим риформингом нефти (с. 52), а в меньшем объеме также посредством сухой перегонки угля.

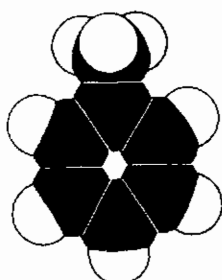
Каменный уголь представляет собой смесь большого числа компонентов чрезвычайно сложного строения; типичная структура компонента каменного угля изображена на рисунке. Обратите внимание на наличие множества колец, подобных бензольным; когда уголь нагревают в отсутствие воздуха, эти сравнительно тяжелые плоские структурные элементы начинают колебаться и в конце концов отщепляются. Образующиеся таким путем фрагменты каменного угля можно отогнать, собрать и разделить. Относительные количества различных соединений в смеси зависят от температуры перегонки; при очень высоких температурах, когда разрыв химических связей происходит наиболее интенсивно, образуются наименьшие молекулы, в том числе монооксид углерода и метан.

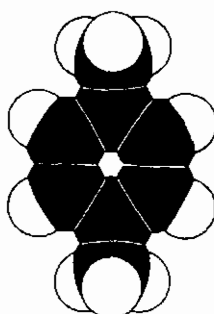
Остаток после сухой *перегонки* каменного угля называют *коксом*. Его получают путем нагревания угля сначала при 350–500°C (в этих условиях он размягчается и частично разлагается), а затем при температуре около 1000°C. Кокс представляет собой главным образом углерод с примесями небольших количеств неорганических веществ и остаточных летучих соединений. Кокс в очень больших количествах расходуется при выплавке железа из руды в доменных печах; необходимый для этой цели механически прочный кокс, способный выдерживать вес руды в печи, получают из смесей различных сортов угля.

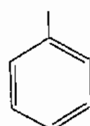


Частичная молекулярная структура каменного угля. Обратите внимание на большое число колец, подобных бензольным. При нагревании угля эти кольца отщепляются.

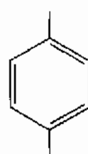
ТОЛУОЛ (24) C_7H_8
КСИЛОЛ (25) C_8H_{10}







(24)



(25)

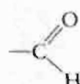
Молекулу толуола можно рассматривать как молекулу бензола, в которой одна связь С—Н разорвана и в нее включена группа —CH_2—. С этой точки зрения молекула ксилола отличается от молекулы толуола тем, что в ней этот процесс повторен еще раз в каком-либо другом центре бензольного кольца. На самом деле существуют три различных ксилола, в одном из которых вторая группа —CH_2— включена рядом с уже имеющейся, в другом – через один атом углерода, а в третьем – в диаметрально противоположном положении кольца. Здесь показан только последний изомер* ксилола.

Оба этих ароматических углеводорода содержатся в бензине и вместе с бензолом обеспечивают отличные антидетонационные качества высокооктанового бензольно-толуольно-ксилольного бензина. На нефтеперерабатывающих предприятиях концентрацию бензола, толуола и ксилолов в бензине можно повысить путем каталитического риформинга. Толуол, который является также исходным веществом для получения ТНТ (154), получил свое название потому, что впервые был выделен из *толуанского бальзама* – желтовато-коричневой, приятно пахнущей смолы южно-американского дерева *Toluifera balsamum*. Этот бальзам применялся для приготовления средств от кашля и в парфюмерии.

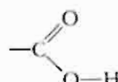
Все три ксилола представляют собой жидкости с характерным запахом. Раньше их получали сухой перегонкой древесины в отсутствие воздуха ("xulon" по-гречески означает «дерево»). Помимо бензина *пара*-ксилол (структура которого изображена здесь) применяют в производстве искусственных волокон (66). Смесь трех изомерных ксилолов используют как растворитель.

Спирт и уксус

Спиртами называют все органические соединения, содержащие группу —OH. Из спиртов наиболее известен, очевидно, этиловый спирт, этанол (27), часто называемый также просто спиртом, а иногда – алкоголем. Любопытно происхождение последнего термина от арабского "al Kohl", что означает «тонкий порошок». Египтяне красили веки черным неорганическим веществом – сульфидом сурьмы. Краску готовили растиранием, но со временем это название стали применять для обозначения действующего начала чего бы то ни было, в том числе и жидкости, получаемой перегонкой вина. В этом разделе мы рассмотрим ряд соединений, имеющих отношение к винам, в том числе продукт окисления* вина – уксус, и ознакомимся с тремя новыми типами органических соединений, которые будут часто встречаться нам в последующих разделах, а именно с *альдегидами* – соединениями, содержащими группу

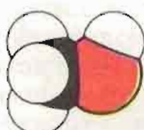


карбоновыми кислотами, которые представляют собой органические соединения, несущие *карбоксильную* группу



и *сложными эфирами*, являющимися сочетанием спиртов и карбоновых кислот.

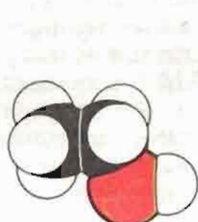
МЕТАНОЛ (26) CH_4O

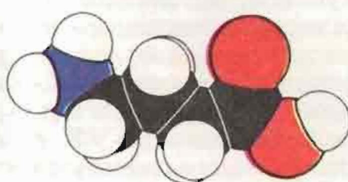


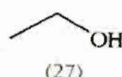
Метанол (или метиловый спирт) известен также под названием «древесный спирт», так как раньше его получали перегонкой твердых пород древесины. ("Methy" по-гречески обычно означает «опьянять», но иногда переводится как «вино», а "hule" чаще всего означает «вещество», но иногда также «группа деревьев» или «древесина».) Метанол содержится также в древесном дыме, а в следовых количествах – в молодом вине, в букет которого он вносит и свой вклад. Если выпить некоторое количество метанола, то сначала он действительно вызывает состояние опьянения, но никогда не надо забывать, что метанол является ядом (хотя отравляет организм не сам метанол, а продукты его превращения). Его токсичность большей частью связана с тем, что в организме человека под действием фермента *алкогольдегидрогеназы* метанол превращается в муравьиную кислоту (31) и формальдегид (29). Эти соединения повреждают ганглии* сетчатки глаза, вызывают дегенерацию зрительного нерва и могут привести к постоянной слепоте. Если человек выпьет 50 мл метанола или более, то обычно наступает смерть.

Метанол представляет собой бесцветную, почти безвкусную жидкость со слабым запахом. Он очень горюч, и при его горении наблюдается почти бесцветное, чуть голубоватое пламя; это связано с тем, что в его молекулах содержится слишком мало углерода, чтобы они могли соединиться друг с другом с образованием раскаленных частиц сажи (с. 49).

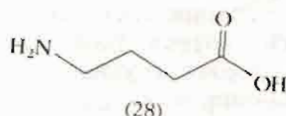
ЭТАНОЛ (27) C_2H_6O
ГАММА-АМИНОМАСЛЯНАЯ КИСЛОТА (28) $C_4H_9O_2N$







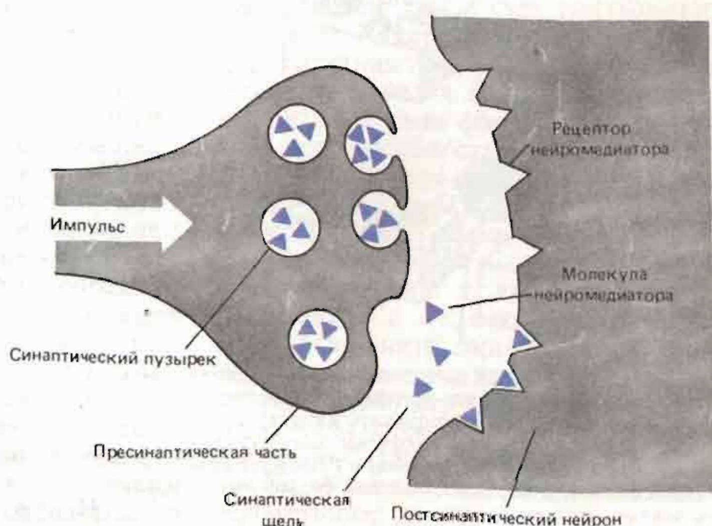
(27)



(28)

Этанол (или этиловый спирт), как мы уже говорили, имеет и много других названий, в том числе «винный спирт», «алкоголь»; наконец, когда говорят просто «спирт», в подавляющем большинстве случаев имеют в виду именно этанол. Со времени древних цивилизаций (хотя не повсеместно и не всегда) этанол был основой большинства принятых в обществе опьяняющих напитков. С физиологической точки зрения, однако, этанол является депрессантом, и с этой точки зрения он напоминает анестетик общего действия. Любителям спиртных напитков этанол кажется возбуждающим средством, но на самом деле его действие основано на растормаживании коры головного мозга *.

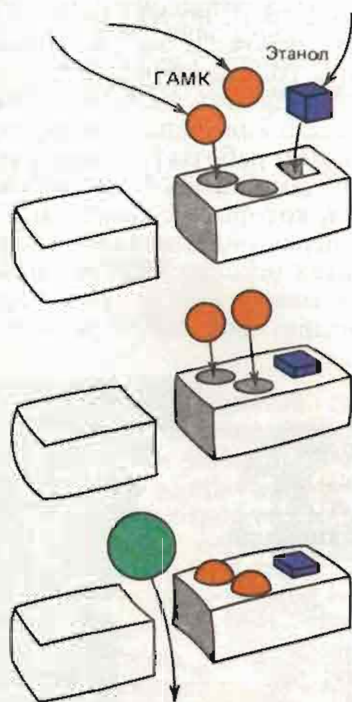
Чтобы понять действие этанола, нам придется немного ознакомиться с механизмом работы головного мозга и изучить роль нейромедиаторов, т. е. молекул, которые осуществляют связи между нервными клетками в синапсах (элементах нервных клеток, соединяющих их между собой). Некоторые из нейромедиаторов мы упомянем в по-



На этой схеме синапса представлены пресинаптическая часть, содержащая нейромедиатор, и постсинаптические связывающие центры, к которым мигрируют высвобождающиеся молекулы нейромедиатора.

следующих разделах, а здесь основное внимание уделим гамма-аминомасляной кислоте (ГАМК).

Обычно молекула ГАМК связывается с молекулой белка на поверхности «верхней» нервной клетки синапса и тем самым *ингибирует* ее активность. Ингибирование связано с искажением локальной структуры клеточной мембраны под действием ГАМК; в результате расширяются каналы, по которым хлоридные ионы (Cl^-) могут проникать в клетку. Повышение внутриклеточной концентрации этих ионов изменяет разность потенциалов на мембране, и клетка теряет способность нормально функционировать. Молекула этанола связывается с тем же белком, что и молекула ГАМК, но в другом, расположенном неподалеку центре; в результате форма молекулы белка слегка искажается, а связывание ГАМК с белком облегчается. Следовательно, наличие этанола в жидкости, окружающей синапс, косвенно влияет на разность потенциалов на мембране нервной клетки путем ускорения связывания ГАМК и таким образом расширения каналов для хлоридных ионов. Аналогично действуют некоторые транквилизаторы и успокаивающие средства; так, бензодиазепины [например, валиум (148)] связываются с той же белковой молекулой, что и этанол, и ГАМК, но в другом центре. Поскольку бензодиазепины и этанол присоединяются к одной и той же молекуле белка, они проявляют сильнейший синергический эффект. Именно по этой причине одновременный прием валиума и спирта может привести к смертельному исходу.



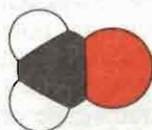
Белыми кирпичиками здесь изображены молекулы белков, окружающие каналы, через которые хлоридные ионы могут проникать в клетку. Каждый белок имеет центры, которые могут связывать молекулы спирта (этанола) и ГАМК; связывание сопровождается изменением формы белка, а значит, и ширины канала.

Прием этанола сопровождается и другими физиологическими эффектами, в частности нарушением биосинтеза антидиуретических гормонов, что в свою очередь приводит к усилению водоотделения и мочеобразования, а таким путем к ощущению обезвоживания. Этанол вызывает также расширение кровеносных сосудов; усиление потока крови в расположенных близко к поверхности кожи капиллярных сосудах приводит к покраснению кожного покрова и ощущению теплоты.

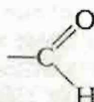
Этанол получают брожением углеводов (79), а в промышленности также из этилена. Он смешивается с водой в любых отношениях, поскольку группы —OH этанола могут образовывать водородные связи* с молекулами воды. Этанол содержится в винах, пиве и других спиртных напитках; так, в столовых винах примерно каждая двадцатая молекула является молекулой этанола (большинство других молекул – это молекулы воды). Во многих странах *крепость* спиртных напитков измеряют в градусах, причем число градусов равно объемному содержанию спирта, выраженному в процентах. Напротив, принятая в США еди-

ница крепости спиртных напитков в два раза ниже: американское виски крепостью 100° (100 proof) содержит 50% этанола. В состав спиртных напитков входит и много других компонентов. Так, в шотландском виски имеются летучие органические вещества из торфяного дыма; они представляют собой продукты разложения (частичного сгорания) органических соединений в процессе предшествующей брожению сушки ячменного солода (частично проросших зерен ячменя). Водка состоит практически только из этанола и воды; ее можно получать из самого дешевого сырья, например зерна, поскольку большинство влияющих на вкус и запах веществ удаляется при обработке активированным углем. Метаболизм этанола в печени сопровождается образованием ацетальдегида (30), который является одной из причин состояния опьянения.

ФОРМАЛЬДЕГИД (29) CH_2O



Молекулу формальдегида можно представить себе как продукт отщепления двух атомов водорода от молекулы метанола – одного от атома углерода и одного от атома кислорода. Именно с таким процессом связано происхождение слова *альдегид* (от *al*cohol *dehyd*rogenated – дегидрированный спирт); к альдегидам относят подобные формальдегиду соединения, содержащие группу



(обычное обозначение: —CHO). Этот термин, по сути дела, описывает и промышленный способ получения формальдегида, заключающийся в отщеплении двух атомов водорода (в виде воды) от молекулы метанола с помощью кислорода. Каждый год таким путем получают миллиарды килограммов формальдегида. Формальдегид в силу своей высокой реакционноспособности является ценным *промышленным полупродуктом*, который легко можно превратить в самые разнообразные вещества.

Формальдегид (в соответствии с принятой номенклатурой называемый также метаналем) представляет собой едкий бесцветный газ с удушающим запахом. Он растворим в воде и часто применяется в виде 40%-ного водного раствора, называемого *формалином*, например, для консервации биологических препаратов. Формалин сохраняет стерилизующие свойства, даже если его разбавить до концентрации 10%; такой раствор применяют для уничтожения спор сибирской язвы при обработке шерсти и шкур. Формальдегид содержится также в древесном дыме и является одним из агентов, обеспечивающих (за счет уничтожения бактерий) консервирующее действие в ходе копчения пищевых продуктов. Во всех этих случаях механизм бактерицидного действия формальдегида связан с его способностью легко реагировать с типичными для белков (76) группами —NH— и H_2N— и таким образом соединять соседние белковые цепи. Образование связей между белковыми цепями вызывает повышение твердости веществ и лишает белки возможности выполнять свои функции. Реакция такого же типа используется и при получении синтетических смол и клеев [примером может служить реакция с мочевиной (130), приводящая к *карбамидным смолам*]. Следовательно, консервирующее и стерилизующее дейст-

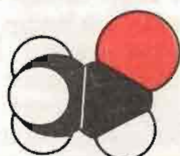


При копчении пищевые продукты, в том числе изображенные здесь лосось и форель, поглощают различные бактерицидные вещества, включая формальдегид и некоторые фенолы. Копченую рыбу часто искусственно подкрашивают, чтобы придать ей более привлекательный вид; так, сельдь окрашивают специальной смесью синтетических красителей (киппер-браун).

вие формальдегида можно рассматривать как результат образования смол из живых исходных материалов.

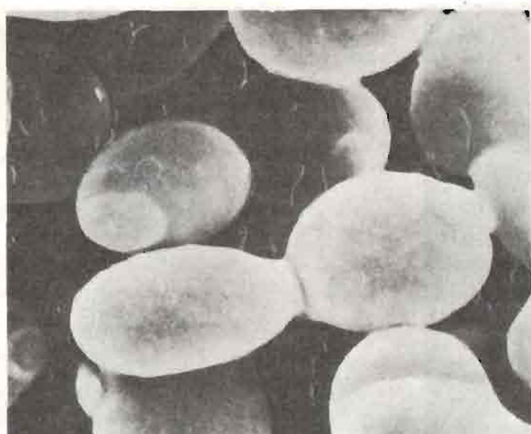
Метанол превращается в формальдегид также при действии фермента* *каталазы*. Поскольку этот фермент участвует в химии зрения (с. 169), он содержится в сетчатке глаза и может осуществлять это превращение и там. Образующийся формальдегид соединяет белки сетчатки поперечными связями и тем самым затрудняет их активное участие в процессах зрения, а также ингибирует снабжение сетчатки кислородом. По этой причине доза метанола, превышающая 2 г, приводит к слепоте.

АЦЕТАЛЬДЕГИД (30) C_2H_4O



Ацетальдегид представляет собой едкую бесцветную жидкость, кипящую примерно при комнатной температуре. Он является первичным продуктом метаболизма этанола на пути его превращения в уксусную кислоту (32). Ацетальдегид образуется при действии на этанол фермента *алкогольдегидрогеназы*, который содержится главным образом в печени, а также, хотя и в меньших количествах, в сетчатке глаза. В общем случае, чем больше масса человека, тем больше у него печень и тем быстрее спирт метаболизируется и выводится из организма. Ацетальдегид является одним из химических агентов, ответственных за состояние опьянения, хотя в ответ на неестественно высокую концентрацию этанола, а также на индуцируемые им слабый наркоз, кислотный дисбаланс и обезвоживание происходят многие другие сложные и взаимосвязанные физиологические изменения. Присутствие алкогольдегидрогеназы в организме человека необходимо для превращения небольших количеств этанола, образующихся при нормальном переваривании и расщеплении углеводов, а также бóльших количеств этого спирта, являющегося результатом жизнедеятельности бактерий в кишечном тракте человека.

В реакции с алкогольдегидрогеназой некоторые вещества (особенно другие спирты) успешно конкурируют с этанолом. Такие спирты, в частности, присутствуют в *сивушных маслах* – побочном продукте брожения – и поэтому являются обычным компонентом некоторых перегнанных спиртных напит-

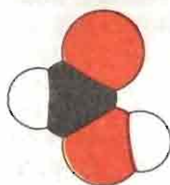


Клетки дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*. Эти «пекарские дрожжи» применяются в хлебопечении (с. 123).

ков. По этой причине такие напитки и вина метаболизируются медленнее, чем водка, которая не содержит практически никаких других веществ, кроме спирта и воды.

Ацетальдегид образуется также дрожжами *Saccharomyces cerevisiae*; этим дрожжам позволяют расти на сухом хересе (фино или амонтильядо), которому они придают специфический ореховый привкус. Ацетальдегид вносит свой вклад и в запах спелых фруктов.

МУРАВЬИНАЯ КИСЛОТА (31) CH_2O_2



Название муравьиной кислоты указывает на источник, из которого она впервые была выделена. Муравьиная кислота является одним из компонентов яда, который выделяют жалящие муравьи, а также компонентом жидкости, выделяемой жалящими гусеницами. (Жгучие волоски обычной крапивы, *Urtica*, как и яд шершня, в качестве действующего начала содержат главным образом смесь гистамина и ацетилхолина. Обратите внимание на конвергентность эволюции оружия насекомых и растений.) Аналогично превращению этанола в уксусную кислоту (32) через промежуточный ацетальде-



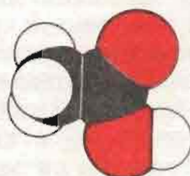
Яд этих муравьев *Polyrhachis* подсемейства *Formicinae* (на фотографии показаны также их личинки и коконы) содержит большое количество муравьиной кислоты.

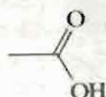


Крапива (*Urtica*), как и шершни и осьминоги, применяет другую тактику и в качестве оружия использует смесь, в состав которой входят ацетилхолин и гистамин.

гид муравьиная кислота является конечным продуктом метаболизма метанола; в качестве промежуточного соединения здесь образуется формальдегид. Обусловленная муравьиной кислотой повышенная кислотность повреждает белки и вносит свой вклад в разрушение организма, вызываемое метанолом.

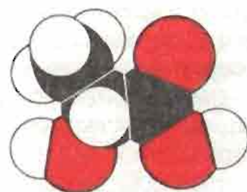
УКСУСНАЯ КИСЛОТА (32) $C_2H_4O_2$

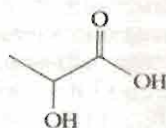




Уксусная кислота – бесцветная жидкость с резким запахом – является основным компонентом *винного уксуса*, характерный запах которого обусловлен именно этой кислотой. Уксусная кислота представляет собой продукт окисления * этанола и образуется из него при стоянии вина на воздухе; аэробное окисление этанола происходит при участии бактерий *Acetobacter*. Уксусной кислотой вызывается также кисловатый привкус некоторых низкокачественных вин. Уксусная кислота образуется также в тесте, заквашенном с помощью дрожжей *Saccharomyces exiguus*, которые не способны переваривать сахар мальтозу. Благодаря этому обстоятельству в тесте могут процветать особые бактерии *Lactobacillus sanfrancisco*, выделяющие уксусную и молочную (33) кислоты. В результате тесто заквашивается и из него выпекают тот самый хлеб, которым так славится район Сан-Франциско.

МОЛОЧНАЯ КИСЛОТА (33) $C_3H_6O_3$

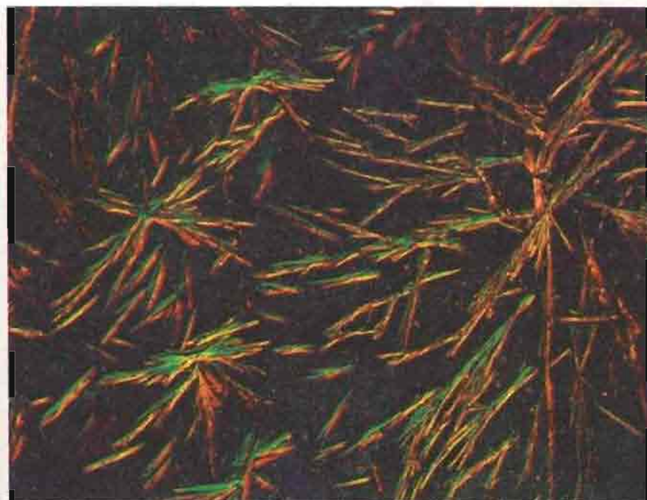




Молочная кислота при комнатной температуре представляет собой твердое вещество. Сам по себе этот факт был бы не очень интересен, если бы он не указывал на роль второй группы —OH в создании дополнительных водородных связей* между соседними молекулами и таким образом на более прочное связывание одной молекулы с другой. Несколько больший интерес вызывает существование двух типов молекул молочной кислоты, называемых L-молочной кислотой (от латинского "levo" – левый) и D-молочной кислотой (от латинского "dextro" – правый). Каждая из этих форм является зеркальным отражением другой, и так же как левую перчатку нельзя совместить с ее зеркальным отражением – правой перчаткой, так и молекулу L-молочной кислоты нельзя совместить с молекулой D-молочной кислоты. Эти две формы имеют совершенно одинаковые химические свойства, но различаются по своему влиянию на плоскополяризованный свет; L-молочная кислота вращает плоскость поляризации света влево, а D-молочная кислота – вправо, если смотреть против направления луча света. Это явление известно под названием *оптической активности*; оно наблюдается в случае всех *хиральных молекул*, т.е. таких молекул, которые нельзя совместить с их зеркальным отражением. Как вы узнаете позднее, хиральность представляет далеко не только академический интерес [см. (73, 117, 158)].

D-Молочная кислота образуется при действии бактерий на мясной экстракт, а L-молочную кислоту получают сбраживанием сахарозы в присутствии *Bacillus acidi levolactiti*. Смесь обеих форм молочной кислоты можно выделить из кислого молока.

Молочная кислота широко распространена в природе. Сравнив молекулярные формулы молочной кислоты, $C_3H_6O_3$, и глюкозы (79), $C_6H_{12}O_6$, нетрудно понять причину ее распространенности; молекула молочной кислоты, по сути дела, есть не что иное, как половина молекулы глюкозы. Действительно, распространенным



Существуют лево- и правовращающие молекулы молочной кислоты, которые при кристаллизации образуют обособленные друзы; их можно обнаружить, изучая образец в поляризованном свете, окрашивающем кристаллы лево- и правовращающих форм в различные цвета.

источником молочной кислоты являются процессы анаэробной ферментации сахаров и действия ферментов * на содержащие глюкозу системы. Свежее молоко (с. 74) быстро населяется бактериями, действующими на молочный сахар – *лактозу;* бактерии обеспечивают себя энергией, расщепляя лактозу и выделяя молочную кислоту. Затем под влиянием кислоты капельки жира в молоке коалесцируют и молоко сворачивается. При приготовлении йогурта этот процесс ускоряют и регулируют, добавляя к молоку смешанную культуру бактерий *Lactobacillus bulgaricus* и *Streptococcus thermophilus*, образующих молочную кислоту. Кислый вкус маринованных огурцов также обусловлен молочной кислотой. Квашеную капусту приготовляют, выдерживая свежую капусту в рассоле, подавляющем рост одних бактерий и тем самым стимулирующем развитие других, сначала *Leuconostoc mesenteroides* и затем *Lactobacillus plantarum*. Эти бактерии утилизируют глюкозу и продуцируют молочную кислоту, которая и придает квашеной капусте своеобразный острый привкус.

Молочная кислота образуется также из глюкозы под действием ферментов, содержащихся в потовых железах человека (поэтому пот и имеет кислый вкус), и при действии бактерий на богатую глюкозой выстилку влагалища. Наконец, молочная кислота накапливается в мышцах, если они исчерпали весь свой запас кислорода и не способны метаболизировать глюкозу по аэробному механизму. Поэтому спринтер непроизвольно может воспользоваться анаэробным источником энергии, который служил еще его самым далеким предкам, и таким образом обеспечить себя энергией, высвобождающейся при разрезании молекул глюкозы на две молекулы молочной кислоты. К сожалению, в результате этого в мышцах повышается концентрация кислоты, которая затрудняет их функционирование (человек ощущает это как общую слабость и тяжесть в мышцах) и может привести к судороге.

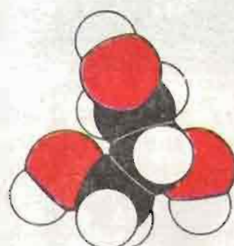
В организме человека молочная кислота косвенно участвует и в эффектах, сопровождающих состояние сильного опьянения. Поскольку вся метаболизирующая активность печени может быть затрачена на переработку этанола, этот орган уже не будет в состоянии эффективно связывать молочную кислоту. В такой ситуации молочная кислота может попасть в систему кровообращения и повысить кислотность мышц; в результате человек будет чувствовать себя таким же усталым, как и спортсмен (хотя и совсем по другой причине). Молочная кислота может также влиять на осаждение твердых веществ в организме, в особенности солей мочевой кислоты (производного соединения, называемого *пурином*). Обычно такие соли выделяются с мочой, но молочная кислота ингибирует их выделение, благодаря чему соли мочевой кислоты могут отлагаться в суставах, вызывая болезненное состояние, известное как *подагра*. Прежде всего такие отложения образуются в малых суставах, в особенности в метатарзально-фарингеальном суставе большого пальца стопы; образованию отложений способствуют богатые пуринами пищевые продукты и напитки, включая классические спутники подагры – красные вина и портвейн.

Жиры и масла

Между жирами и маслами нет принципиальных различий. Считается, что жиры при комнатной температуре представляют собой твердые вещества, а масла – жидкости; поэтому то, что в одном доме является жиром, в другом

может быть маслом. Молекулы большинства жиров и масел построены при участии спирта *глицерина*. В молекулы жиров и масел входят также звенья карбоновых кислот. Обычно эти карбоновые кислоты имеют длинную цепь углеродных атомов; их называют *жирными кислотами*. Различные жиры и масла отличаются друг от друга природой жирных кислот, связанных с остатком глицерина, причем каждое сочетание характеризуется своей температурой плавления. Фактически жиры и масла из любого источника представляют собой различные смеси этих молекул.

ГЛИЦЕРИН (34) $C_3H_8O_3$





Достаточно взглянуть на структуру глицерина, чтобы понять, что он будет заметно отличаться от своего углеводородного предшественника – газа пропана. Действительно, три атома кислорода придают связанным с ними атомам водорода способность образовывать водородные связи*; именно по этой причине глицерин представляет собой вязкую сиропообразную жидкость. За счет водородных связей молекулы глицерина прочно связываются не только друг с другом, но и с молекулами воды (если последние имеются по соседству). Менее очевидно другое свойство глицерина, также обусловленное водородными связями и атомами кислорода, а именно его сладкий вкус; впрочем, эту проблему удобнее рассмотреть позднее (с. 128).

Способность глицерина связывать молекулы воды широко используется в косметике, фармацевтической и пищевой промышленности. В косметических средствах глицерин играет роль *смягчающего* и *успокаивающего* средства; кроме того, глицерин добавляют к зубной пасте, чтобы предотвратить ее высыхание. К кондитерским изделиям глицерин добавляют для предотвращения их кристаллизации. Глицерином опрыскивают табак; в этом случае он действует как увлажнитель, предотвращающий высыхание табачных листьев и их раскрошивание до переработки. Глицерин добавляют к клеям, чтобы предохранить их от слишком быстрого высыхания, и к пластикам, особенно к целлофану (85). В последнем случае глицерин выполняет функции *пластификатора*, действуя наподобие смазки между полимерными молекулами и таким образом придавая пластмассам необходимую гибкость и эластичность.

Сладкий и мягкий (точнее, вязкий) в чистом виде и в растворах глицерин благотворно влияет на качество вин. В этом отношении природа может отчасти удовлетворить наши запросы благодаря необычной активности гриба *Botrytis cenerea*, вызывающего «благородную гниль» винограда. При определенных условиях этот гриб растет на виноградных гроздьях, повреждает кожуру ягод и таким образом содействует частичному испарению содержащейся в ягодах воды. Подвергшийся действию этого гриба виноград



На фотографии запечатлена коллекция позвоночных в глицерине. Глицерин проникает в клетки и таким образом предотвращает высушивание образцов. Показатель преломления глицерина таков, что ткани становятся более прозрачными. Эти образцы подверглись также специальной химической обработке, в результате которой мышцы стали прозрачными, кости - красными, а хрящи - голубыми.

обогащается глицерином, а получаемые из него вина (особенно некоторые сотерны) отличаются чрезвычайно сладким и мягким вкусом. Глицерин содержится также в красных винах, в частности в хорошем бургундском. Если бокал с вином слегка покачать, то иногда на стенках бокала остается медленно стекающая пленка; это считается признаком высокого качества вина и объясняется присутствием высоковязкого глицерина.

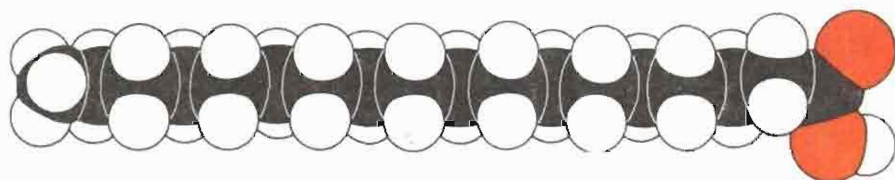
Глицерин может связывать не только молекулы воды; каждая группа

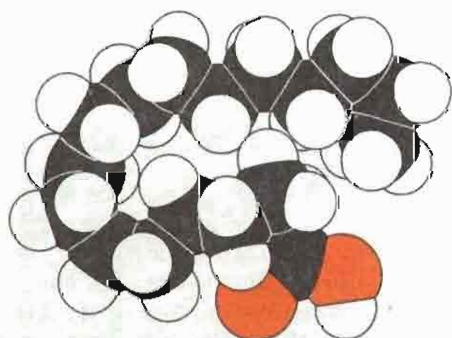


Виноградные ягоды, пораженные «благородной гнилью» (*Botrytis cenerea*).

—OH молекулы глицерина способна химически связывать *одну* молекулу карбоновой кислоты. Образующимся в результате такого связывания сложным эфирам – жирам и маслам – и посвящен в основном этот раздел. Если в молекуле глицерина этерифицирована только одна группа —OH, то такой сложный эфир называют *моноглицеридом*, а продукты этерификации двух или всех трех групп —OH называют *диглицеридами* и *триглицеридами* соответственно.

СТЕАРИНОВАЯ КИСЛОТА (35) $C_{18}H_{36}O_2$



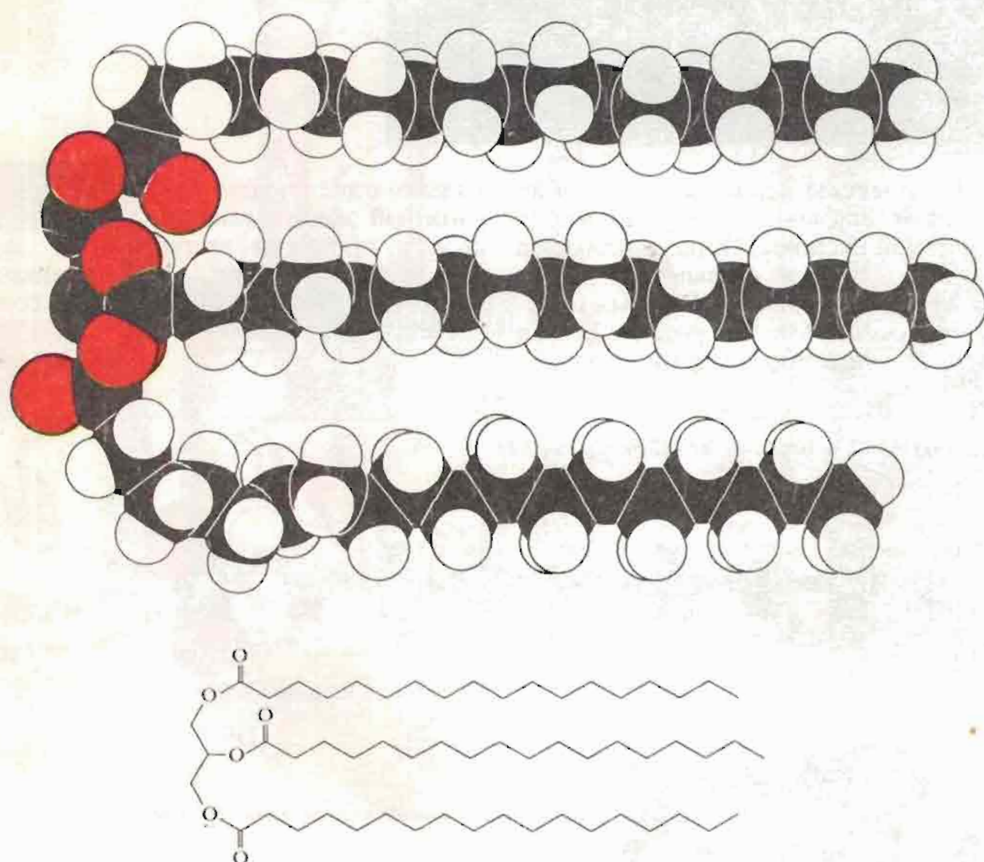




Стеариновая кислота может служить примером жирной кислоты, точнее, *насыщенной* карбоновой кислоты. В молекуле насыщенного соединения двойные связи между соседними атомами углерода отсутствуют. Одним из

следствий наличия в молекуле стеариновой кислоты только одинарных углерод-углеродных связей является подвижность ее углеводородной цепи [подобно подвижности молекулы октана (20)], поскольку каждое звено $—CH_2—CH_2—$ действует как молекулярный шарнир. Следовательно, молекула стеариновой кислоты может вытянуться в зигзагообразную ленту, а может свернуться в компактный клубок.

ТРИСТЕАРИН (36) $C_{57}H_{110}O_6$



Из тех молекул, со структурами которых мы уже ознакомились, молекула тристеарина – одна из наиболее сложных. В то же время принцип ее построения очень прост. Эта молекула является триглицеридом (34); ее можно представить себе как трижды сложный эфир *, в котором каждая из трех молекул стеариновой кислоты связана с группой —OH глицерина. На молекулярной модели (и на структурной формуле) глицериновая часть молекулы расположена слева, а три углеводородные цепи жирной кислоты, как три вымпела, устремились вправо. Обычно в тристеарине эти углеводородные цепи скручены и переплетены как друг с другом, так и с аналогич-

ными цепями соседних молекул.

Некоторые свойства тристеарина можно предугадать, присмотревшись к его молекулярной структуре. Немаловажно отсутствие атомов водорода, непосредственно связанных с атомами кислорода; следовательно, можно предположить, что эти молекулы не участвуют в образовании водородных связей. Так оно и есть на самом деле, и в этом заключается причина того, что жир и вода не смешиваются. Для живых организмов такое свойство жиров выгодно, поскольку благодаря ему резко уменьшается вероятность вымывания жиров из организма и создается предпосылка для их накопления. Кроме того, так как молекулы жира не связываются друг с другом, то мы вправе ожидать, что жиры будут менее плотными, чем вода, и будут плавать на ее поверхности. Тем не менее молекулы тристеарина могут упаковываться сравнительно плотно путем скручивания гибких углеводородных боковых цепей в относительно компактные клубки; поэтому при комнатной температуре тристеарин представляет собой жир, а не масло.

Если соединение в основном содержит углеводородные фрагменты, то обычно оно растворимо в углеводородных растворителях, например в бензоле (23). Природные соединения, растворимые в углеводородах и спиртах, но нерастворимые в воде, называют *липидами*; следовательно, жиры и масла являются липидами.

Тристеарин представляет собой один из основных компонентов животного жира и масла какао (главной составной части шоколада). В организмах жиры преимущественно выполняют роль резервного топлива; если жир используется в качестве топлива, то в конечном счете он окисляется до диоксида углерода и воды. В этой связи интересно отметить, что животные используют топливо, очень напоминающее автомобильное топливо. Резервное топливо организмов животных отличается от дизельного топлива лишь несколько большей длиной углеводородных цепей и небольшой степенью окисления (а именно наличием в молекуле тристеарина шести атомов кислорода).

Для животных выгодны и длина, и насыщенная природа цепей стеариновой кислоты, поскольку твердый жир не обязательно хранить в каком-то специальном органе; напротив, его можно использовать как теплоизолирующую оболочку. Изящное решение двойной задачи хранения источника энергии и воды природа нашла в горбах верблюда; действительно, как мы отмечали выше, при окислении тристеарина образуется и вода.

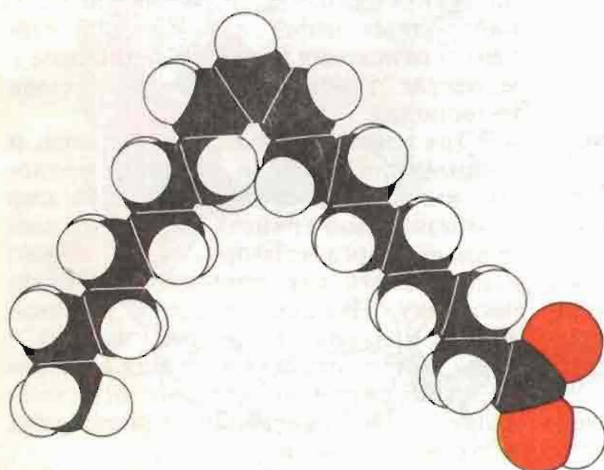
В пищевых продуктах жиры выполняют и различные вторичные функции. Так, они являются растворителями для многих вкусовых веществ и для соединений, обусловливающих окраску. Жир крупного рогатого скота, например, окрашен в желтоватый цвет каро-

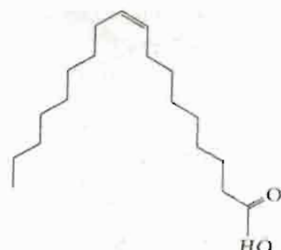


Плоды дерева какао – сырье для производства шоколада и порошка какао. Плоды растут на ветвях и на стволе дерева и содержат семена, называемые бобами. Когда-то ацтеки использовали эти бобы в качестве денег.

тином (136), который животные получают вместе с травой. Кроме того, жиры повышают эффект насыщения пищевых продуктов, поскольку они перевариваются очень медленно и задерживают наступление чувства голода. (Аналогично молоко, выпитое перед употреблением спирта, замедляет поглощение последнего, так как теперь спирт достигнет кишечника позднее.) Наконец, как автомобилисты применяют длинноцепочечные углеводороды для смазки трущихся частей машины, так и животные используют жиры для смазки своих собственных мышечных волокон. Мягкость говядины отчасти обусловлена именно такой «смазкой» тристеарином и его аналогами.

ОЛЕИНОВАЯ КИСЛОТА (37) $C_{18}H_{34}O_2$





Олеиновая кислота является *ненасыщенной* жирной кислотой, поскольку в ее молекуле между двумя соседними атомами углерода имеется двойная связь. В общем случае соединение называют ненасыщенным, если в его молекуле имеется хотя бы одна кратная связь; название «ненасыщенный» означает, что молекула способна присоединить дополнительные атомы водорода.

Двойная связь заметно влияет на форму молекулы как самой кислоты, так и соответствующих триглицеридов, построенных с участием этой кислоты и глицерина. Поскольку свободное вращение вокруг двойной связи невозможно, углеводородная цепь ненасыщенных соединений значительно менее подвижна, чем цепь молекулы стеариновой кислоты, и не может скручиваться в клубок. Молекулы сложных эфиров, образованных с участием ненасыщенных кислот, значительно менее компактны, чем молекула тристеарина, не способны плотно упаковываться, и поэтому соответствующие вещества скорее являются маслами, чем жирами. Пищевые растительные масла часто выдерживают на холоду и затем фильтруют, чтобы удалить жиры, затвердевающие и вызывающие помутнение масла при его хранении в холодильнике. По сравнению с говядиной в свинине, баранине и мясе домашней птицы содержание ненасыщенных кислот выше, и поэтому они на ощупь кажутся более мягкими.

В ходе эволюции стебли и листья растений не потеряли способность в меньшей степени, чем животные, страдать от собственного веса и поэтому могут хранить достаточные запасы питательных веществ в виде углеводов. В то же время их семена должны поддерживать развивающийся зародыш до тех пор, пока он не будет способен расти самостоятельно; для этого необходим компактный и эффективный запас питательных веществ. Именно по этой причине в семенах растений намного больше масла, чем в стеблях. Хорошими источниками для получения ненасыщенных жирных кислот являются зерна кукурузы, хлопковое семя (*Gossypium*), соевые бобы (*Glycine max*), сафлор (*Carthamus tinctorius*; из его лепестков выделяют также пигмент, применяемый для приготовления красных красок ряда оттенков) и всегда поворачивающийся к солнцу подсолнечник (*Helianthus annuus*). Сама олеиновая кислота является основным компонентом триглицеридов оливкового масла, которое отжимают из спелых плодов оливы (*Olea europaea*).

Содержащиеся в шоколаде (точнее, в масле какао) триглицериды олеиновой кислоты придают ему интересные свойства. Большинство жиров и масел представляют собой сложные смеси триглицеридов, поэтому они не плавятся при какой-либо определенной температуре, а постепенно размягчаются в довольно широком интервале температур. Масло какао, напротив, достаточно однородно по составу; каждая молекула триглицерида имеет один остаток олеиновой кислоты, связанный с центральным углеродным атомом глицерина, а два других остатка принадлежат либо стеариновой кислоте, либо ее ближайшему аналогу – пальмитиновой кислоте. Относительная однородность масла какао приводит к тому, что шоколад сохраняет хрупкость почти до своей довольно четкой температуры плавления (34°С; лишь чуть ниже температуры тела человека, равной 37°С). Более того, плавление происходит настолько резко и, подобно плавлению любых других веществ, сопровождается поглощением такого количества энергии, что мы ощущаем приятный холодок, когда шоколад тает у нас во рту. Здесь, правда, есть одно осложнение, связанное с тем, что молекулы масла какао могут упаковываться шестью различными способами, причем при каждом способе упаковки образуется твердое вещество со своей температурой плавления. Превращение всех этих твердых разновидностей масла какао в низкоплавкую форму происходит при тепловой обработке шоколада. В результате такой обработки твердая, обычно блестящая поверхность шоколада покрывается сероватым налетом («выцветом»).

По химическому строению олеиновой кислоте близка линоленовая кислота, в виде триглицеридов входящая в состав льняного масла, которое получают из семени льна (*Linum usitatissimum*). В молекуле линоленовой кислоты имеются три двойные связи, и, следовательно, она может служить примером *полиненасыщенных* жирных кислот. Обусловленная этими тремя двойными связями жесткость молекулы позволяет предположить, что построенные с участием линоленовой кислоты триглицериды будут маслами. Мы вправе также ожидать, что эти масла будут химически реакционноспособными, поскольку двойные углерод-углеродные связи являются химически чувствительными центрами молекул, способными реагировать с другими соединениями.

Льняное масло, действительно, может служить примером *высыхающих масел*; под действием чистого кислорода или воздуха двойные связи таких масел окисляются и на поверхности масла образуется твердая пленка. Механизм образования пленки включает создание под воздействием кислорода радикалов *, которые затем инициируют цепную реакцию *, приводящую к формированию химических связей

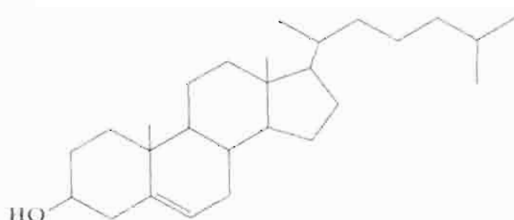
между соседними молекулами. Этот процесс, называемый *полимеризацией*, происходит при стоянии полиненасыщенных растительных масел на воздухе и ускоряется, если такие масла применяют для жарения. По этой причине, в частности, уже использовавшееся для жарения масло не следует смешивать со свежим маслом, так как оставшиеся в старом масле радикалы вызовут ускоренную полимеризацию свежего масла.

Принцип индуцированной воздухом полимеризации положен в основу масляных красок, которые представляют собой суспензию пигмента в высыхающем масле, обычно льняном, с добавлением какого-либо катализатора (так называемого сиккатива), ускоряющего окисление. Стабильность алкидных красителей (59), в состав которых входят полиненасыщенные жирные кислоты, зависит от степени сшивки этих кислот поперечными связями.

Полиненасыщенными жирными кислотами богаты жиры рыб, например жир печени трески. Причина этого, возможно, заключается в давлении естественного отбора; действительно, триглицериды, входящие в состав жира рыб, настолько плохо кристаллизуются, что остаются жидкими даже в типичном для рыб холодном окружении.

ХОЛЕСТЕРИН (38) $C_{27}H_{46}O$





В ходе усвоения насыщенных жиров организм получает в свое распоряжение длинные гибкие цепи углеродных атомов. Организм может использовать их для синтеза холестерина; тогда концентрация последнего, возможно, превысит свой обычный уровень. Обратите внимание на сложный, жесткий углеводородный каркас этой молекулы, хотя ее рабочим элементом (или, правильнее, *функциональной группой*) является прежде всего небольшая группа —OH. Другими словами, с химической точки зрения холестерин представляет собой сложный спирт.

Холестерин обычно образуется в печени и играет важную роль в метаболических процессах в организме. Он является предшественником различных гормонов (159), используется при построении клеточных мембран и представляет собой исходное вещество для синтеза соединений, входящих в состав желчи (его название происходит от греческого выражения, означающего «твердая желчь»). Эти соединения дей-

ствуют следующим образом. Когда липиды попадают в двенадцатиперстную кишку, они частично расщепляются с образованием жирных кислот под действием фермента * *панкреатической липазы*. Типичные для жиров и масел длинноцепочечные жирные кислоты слишком похожи на углеводороды и поэтому нерастворимы в воде; сами по себе они выпали бы в виде жирного осадка и засорили бы кишечник, превратив его в подобие наглухо закупоренной трубы. Этому препятствуют соединения, входящие в состав желчи, которые действуют как детергенты, т.е. поверхностно-активные вещества (с. 78); они окружают капельки жирных кислот и дробят их на еще более мелкие капли, содержащие примерно по миллиону молекул. В результате образуется прозрачная эмульсия, которая может свободно проходить через кишечник, всасываться и храниться в качестве топлива.

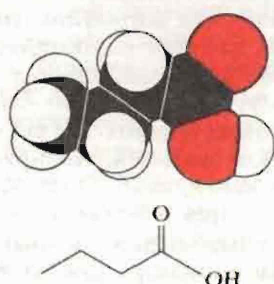
На этом рассказ о положительных сторонах холестерина и его биохимической значимости кончается. Услышав слово «холестерин», теперь чаще всего вспоминают о теневой стороне его активности, связанной с его ролью в развитии *атеросклероза* (это заболевание получило свое название от греческих слов "atheroma" и "skleros", что вкупе примерно означает «твердая каша»). При атеросклерозе на интиме – внутренних гладких стенках артерий – образуются жироподобные отложения. Они состоят из липидов *, главным образом холестерина, и ряда сложных углеводов; эти отложения (бляшки) отвердевают по мере накопления ионов кальция, забираемых из протекающей плазмы крови. Затвердевшие бляшки частично закупоривают сосуды, ограничивают доступ обогащенной кислородом крови к миокарду и таким образом могут привести к ишемической болезни сердца (кислородной недостаточности).

Некоторые данные говорят о том, что вероятность повышения концентрации холестерина не столь высока, если человек употребляет в основном ненасыщенные жиры. По-видимому, причина этого заключается в изменении распределения холестерина между плазмой и различными центрами его хранения в клетке, а не в изменении скорости его образования или разложения. В связи с этим предприятия, производящие пищевые жиры, столкнулись с дилеммой: с одной стороны, им необходимо обеспечить достаточный уровень ненасыщенности жиров, а с другой – избежать превращения жиров в жидкую, неудобную для использования массу, которая к тому же быстро прогоркает.

Сливочное масло и маргарин

Масло получают сбиванием молока (точнее, сливок). В результате сбивания глобулы жира коалесцируют; оставшуюся жидкость называют *пахтой*. Маргарин (что по-гречески означает «жемчуг») был изобретен в качестве заменителя масла в 1869 г.; тогда он представлял собой смесь молока, измельченного коровьего вымени и говяжьего жира. Происхождение того маргарина, к которому привыкли мы, сложнее; его получают химическим путем из ряда веществ, в том числе растительных масел и некоторых продуктов нефтехимической промышленности (т.е. химикатов, получаемых из нефти). Некоторые из компонентов масла и маргарина, включая продукты их разложения (прогоркания), будут рассмотрены в этом разделе. Окраска масла и маргарина обусловлена каротином (136).

БУТАНОВАЯ КИСЛОТА (39) $C_4H_8O_2$



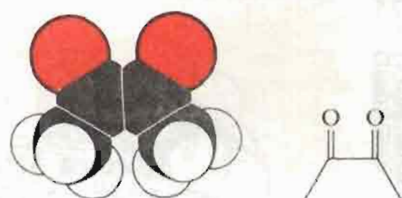
Содержащиеся в коровьем молоке жиры и масла богаты триглицеридами, построенными с участием короткоцепочечных жирных кислот, в том числе бутановой (или масляной) кислоты. Так как короткие цепи легче скользят одна по другой, то сливочное масло значительно мягче, чем воскообразные жиры типа тристеарина (36) и длинноцепочечные углеводороды, называемые *парафином*. В то же время в состав жиров молока входят остатки стеариновой (35) и олеиновой (37) кислот. Как и в случае других животных жиров, сложная природа смеси приводит к тому, что масло не имеет резкой температуры плавления и постепенно размягчается в довольно широком диапазоне температур.

Женское молоко богато линолевой кислотой (41) и, кроме того, содержит пока еще не идентифицированное соединение, ускоряющее рост бактерий *Lactobacillus bifidus*. В кишечнике ребенка эти бактерии продуцируют большое количество молочной кислоты (33), а повышенная кислотность подавляет рост других, вредных бактерий.

В молоке жиры находятся в виде эмульсии, т. е. в виде небольших диспергированных капелек. Каждая капелька окружена молекулами, обладающими свойствами детергентов (44), в том числе холестерином (38); в молекулах детергентов имеются как углеводородные группы, которые могут связываться с углеводородными же цепями жиров, так и одна или несколько групп —OH, способных образовывать водородные связи * с окружающими молекулами воды. Детергенты стабилизируют жировые капельки, окружая их оболочкой с высоким сродством к воде. Коагуляция капелек происходит под действием присутствующего в молоке белка, связывающего отдельные капельки; в результате слияния капелек жира отделяется слой сливок. Нагревание молока приводит к коагуляции белка лактальбумина, который при испарении воды образует на поверхности молока пленку, обычно называемую пенкой. Последняя сравнительно непроницаема для пара, поэтому под ней может создаться небольшое избыточное давление, вполне достаточное для того, чтобы при вскипании молоко «убежало». Тепловая обработка частично разрушает белки и после кратковременного нагревания примерно при 100°C молоко в какой-то мере теряет способность отделять сливки.

В наше время, когда стало широко доступным *гомогенизированное молоко*, слой сливок на поверхности молока удается увидеть не часто. При гомогенизировании молоко пропускают под давлением через небольшие отверстия. В результате капли жира разбиваются на еще меньшие капельки, молоко становится более вязким, белее, приобретает более мягкий вкус, а эмульсия * становится устойчивее.

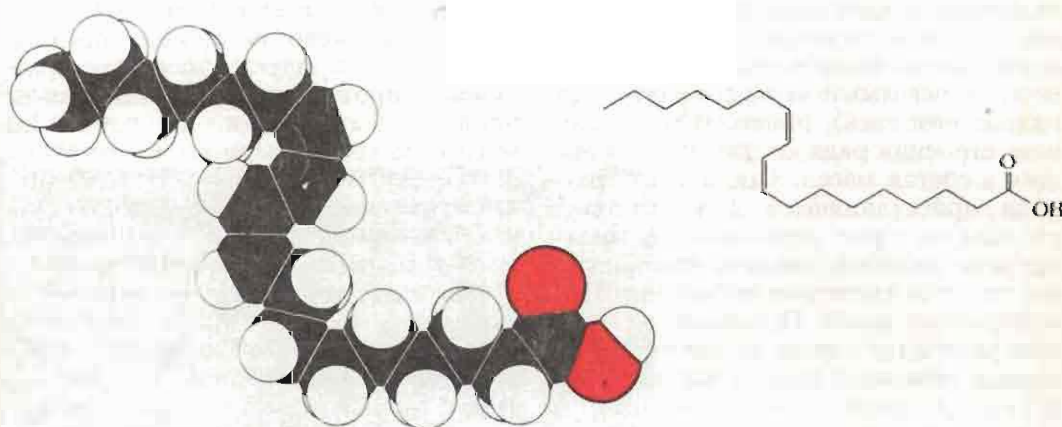
БУТАНДИОН (40) $C_4H_6O_2$



Соединения, в молекулах которых имеется *карбонильная группа* $>C=O$, называют *кетонами*. С кетонами связаны вкус и запах многих природных материалов (с. 146). Бутандион (называемый также *диацетилом*) представляет собой летучую желтую жидкость с запахом сыра. По сути дела, именно бутандион придает сыру его специфический запах, так как при инкубации сливок с бактериями в небольших количествах образуется и бутандион. После инкубации сливки сбивают. При этом оболочки, окружающие жировые капельки, разрушаются и последние коалесцируют, образуя упругую твердую массу. По сравнению с коровьим овечье и козье молоко богаче короткоцепочечными триглицеридами, поэтому и изготовленный из них сыр (например, рокфор) обладает более резким запахом.

Запах бутандиона вы можете почувствовать, понюхав свои подмышки или чьи-нибудь давно немытые ноги, так как именно бутандион ответствен за запах застарелого пота. Свежие выделения потовых желез практически не имеют запаха, однако под влиянием бактерии *Streptococcus albus*, живущей на коже, кислотность пота быстро повышается, что создает благоприятные условия для роста других бактерий. В результате жизнедеятельности последних выделяются различные вещества, обладающие запахом, в том числе и бутандион. Действие дезодорантов отчасти основано на уничтожении этих бактерий.

ЛИНОЛЕВАЯ КИСЛОТА (41) $C_{18}H_{32}O_2$



Линолевая кислота является основной жирной кислотой многих растительных масел, в том числе хлопкового, соевого и кукурузного. Ее много также в триглицеридах семян рапса (растения семейства крестоцветных Brassicaceae). В виде триглицеридов линолевую кислоту применяют в производстве маргарина и шортенинга (жира, добавляемого в тесто для рас-



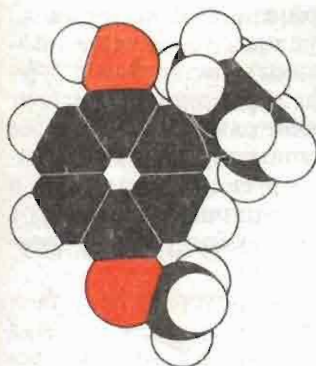
Из семян рапса (*Brassica napus*) получают рапсовое масло – источник линолевой кислоты.

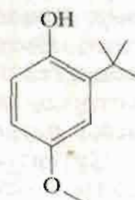
сыпчатости), а также в составе пищевых растительных масел.

Построенные с участием линолевой кислоты триглицериды (36) являются маслами, так как в их углеводородных цепях имеются двойные связи. Поскольку маргарин и шортенинг должны быть нежесткими твердыми веществами, при их приготовлении растительные масла подвергают обработке газообразным водородом в присутствии никелевого катализатора *. Этот процесс, называемый *гидрированием* (или гидрогенизацией), приводит к изменению строения ряда соединений, входящих в состав масел. Так, атомы водорода присоединяются к углеродным атомам, которые первоначально были связаны двойной связью; тем самым достигается частичное насыщение углеводородных цепей. Превращение двойных углерод-углеродных связей в одинарные повышает подвижность углеводородных цепей, что в свою очередь способствует более плотной упаковке молекул триглицеридов и в результате жидкое масло превращается в твердый жир. Процесс гидрирования не доводят до завершения, если растительные масла предполагается превратить в мягкие сорта маргарина.

Осуществляющееся в ходе гидрирования насыщение двойных связей снижает, кроме того, вероятность взаимодействия с кислородом, поэтому гидрированный жир может храниться дольше. Соединения с неприятным запахом удаляют, пропуская через расплавленный жир перегретый пар. При гидрировании трансформируются и соединения, отвечающие за цвет масел и жиров, поэтому по завершении гидрирования к продукту добавляют различные каротины (136), чтобы внешне продукт был похож на сливочное масло. Запах последнего имитируют, добавляя бутандион (40). Вкусовые качества улучшают путем эмульгирования продукта в снятом молоке, которое предварительно подвергли обработке бактериями, продуцирующими молочную кислоту (33). Питательную ценность повышают добавлением витаминов A и D. И наконец, для того чтобы вся эта сложная смесь не разделялась на компоненты, вводят природные поверхностно-активные вещества * (*лецитины*, представляющие собой аналоги триглицеридов с фосфатоподобной группой в одной из боковых цепей).

2-*ТРЕТ*-БУТИЛ-4-МЕТОКСИФЕНОЛ (42) $C_{11}H_{16}O_2$





Срок годности маргарина и других жиров и масел можно увеличить, если предотвратить или хотя бы направить по иному руслу реакцию кислорода с двойными связями углеводородных цепей; тогда масла не прогоркают. Известно, что 2-*трет*-бутил-4-метоксифенол является *антиоксидантом*, т.е. соединением, ингибирующим (подавляющим) процессы окисления; это соединение способно прерывать цепную реакцию присоединения кислорода к двойным связям и разрезания молекулы на два фрагмента. Антиоксидант выполняет свою функцию, соединяясь с пероксидными радикалами* (т.е. с радикалами типа X—O—O, где X – остальная часть молекулы) прежде, чем они успеют прореагировать с другими молекулами и продолжить цепную реакцию.

Антиоксиданты использовались для предохранения пищевых продуктов от порчи уже не одно тысячелетие, но механизм их действия был выяснен лишь недавно. К числу наиболее известных антиоксидантов относятся специи, которые не только маскируют неприятные запахи, но и предотвращают их появление. Соединения фенола*, напоминающие по структуре 2-*трет*-бутил-4-метоксифенол, содержатся в шалфее, гвоздике, розмарине и тимьяне; эти соединения прерывают цепную реакцию и тем самым предотвращают окисление жиров. Масло тимьяна довольно эффективно уничтожает и бактерии, поэтому оно применяется в средствах для полоскания рта, зубных элексирах, дезинфицирующих средствах. В организмах животных также содержатся антиоксиданты, в том числе витамин E, которые выполняют аналогичную функцию – предотвращают различные важные для организма вещества от окисления в то время, когда организм еще живет.



Травы и специи, например показанный здесь тимьян (*Thymus vulgaris*), применяют, в частности, и для предохранения продуктов от преждевременной порчи, так как они обладают свойствами антиоксидантов.

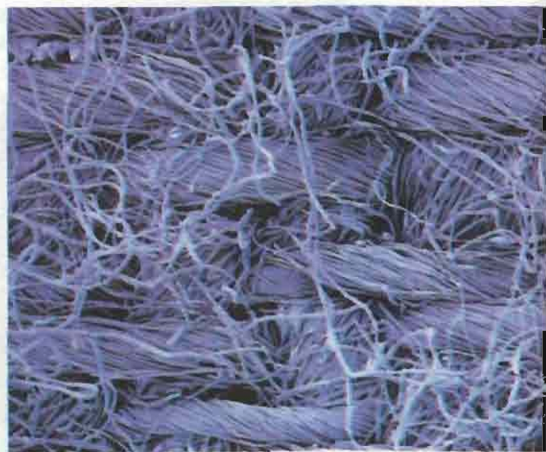
Мыла и другие моющие средства

Мыла и другие моющие средства служат для удаления в водных средах попавших на ткани жиров и иных загрязнений. Их молекулы всегда построены из длинной углеводородной цепи, к одному концу которой присоединена водорастворимая (точнее, гидрофильная, т. е. обладающая высоким сродством к воде) группировка. Углеводородная часть таких молекул может смешиваться с загрязнениями, которые обычно представляют собой жиры и масла. В результате поверхность каждой частицы или капельки загрязнения оказывается как бы окруженной оболочкой гидрофильных групп, не способных смешиваться с загрязнением. Гидрофильные группы образуют водородные связи с молекулами воды, благодаря чему молекулы моющего средства вместе с загрязнением отрываются от ткани и переносятся в водную среду.

Соединения, в молекулах которых имеются как *гидрофильные*, так и *гидрофобные* (водоотталкивающие) группировки, называют *поверхностно-активными*, поскольку они концентрируются и функционируют на поверхностях, разделяющих различные по своей химической природе материалы. Обычное мыло также является поверхностно-активным веществом. *Детергентами*, как правило, называют синтетические поверхностно-активные вещества с различными добавками; некоторые из детергентов описаны в этом разделе. В типичную рецептуру детергентов часто входят также фосфаты и отбеливатели.

Добавляемые к детергентам *фосфаты* обеспечивают оптимальную для работы поверхностно-активных веществ кислотность, связывают ионы кальция и магния, с которыми детергенты могли бы образовать нерастворимый осадок (или пленку), и соединяются с частицами загрязнений, смытыми с тканей, предохраняя их от повторного осаждения. К несчастью, фосфаты являются и удобрениями, поэтому сточные воды прачечных, сливаемые в реки и озера, создают великолепную питательную среду для роста микроорганизмов. Обильный рост микроорганизмов в свою очередь может привести к так называемой *эвтрофикации* водоема (его перенасы-



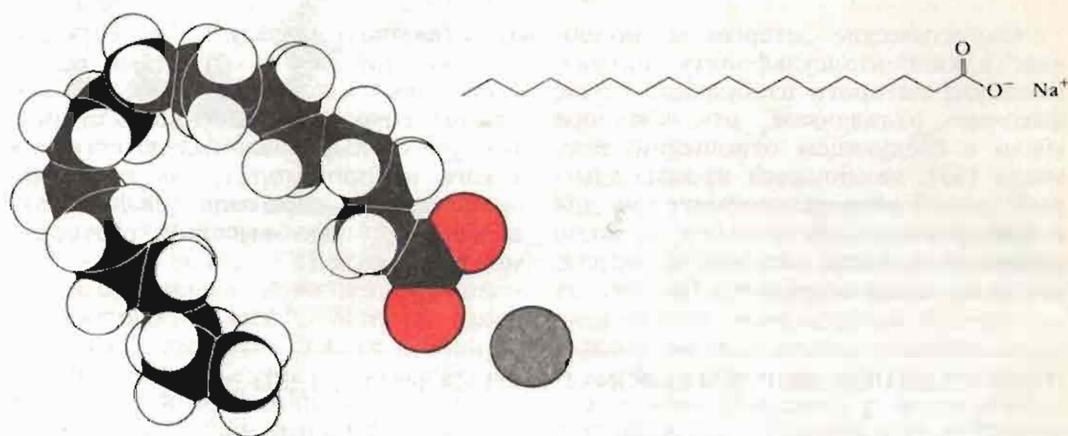


Сканирующая электронная микрофотография участка воротника хлопчатобумажной сорочки до стирки (слева) и после стирки (справа). До стирки нити и субнити покрыты загрязнениями и чешуйками кожи. (Увеличено в 70 раз.)

щению питательными веществами), в результате чего различные формы живых организмов развиваются настолько бурно, что водоем в конце концов может превратиться в болото. *Отбеливатели* представляют собой флуоресцентные красители, частично поглощающие ультрафиолетовое излучение и испускающие видимый свет; это способствует тому, что внешне ткани выглядят более светлыми.

В состав некоторых детергентов включают протеолитические (т. е. разрушающие белки) ферменты, продуцируемые бактериями *Bacillus subtilis* и *B. licheniformis* и способные выдерживать условия стирки. Они действуют довольно специфично, разлагая входящие в состав загрязнений белки и в то же время не затрагивая нити ткани.

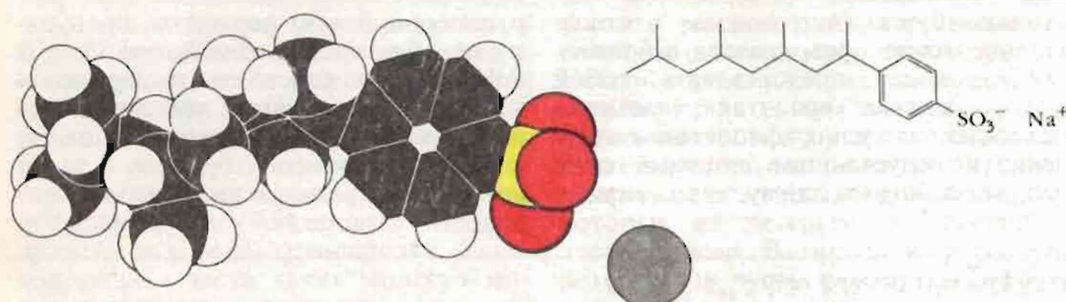
СТЕАРАТ НАТРИЯ (43) $C_{18}H_{35}O_2Na$



Смесь жиров, образующуюся при обработке говяжьего жира паром и всплывающую на поверхности воды, называют *салом*; эта смесь содержит тристеарин (36). При нагревании тристеарина с гидроксидом натрия (называемым также едким натром, или каустической содой) стеариновая кислота отщепляется от глицерина (34) в виде стеарата натрия. При использовании в качестве детергента или мыла длинная углеводородная цепь стеарата натрия является той частью молекулы, которая смешивается с жироподобными загрязнениями, а ионизированная группа $—CO_2^-$ выполняет функции связывающейся с водой гидрофильной группировки.

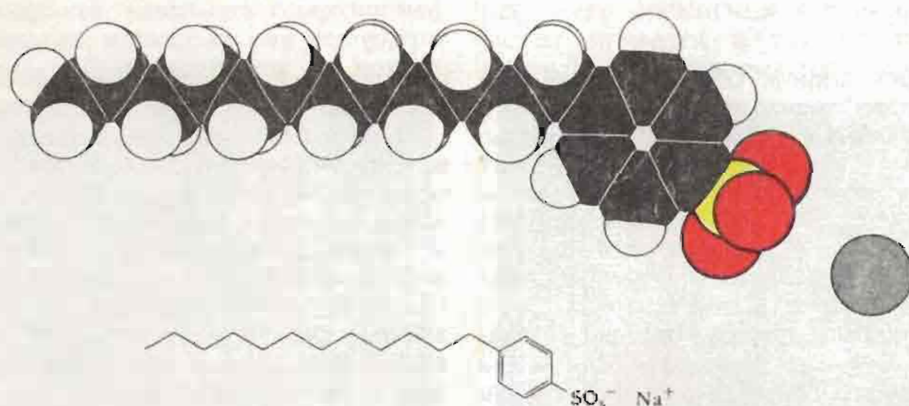
При изготовлении мыл применяют и другие жиры и масла, особенно кокосовое масло, содержащее много лауриновой кислоты – жирной кислоты с 11 углеродными атомами в углеводородной цепи. Обычное туалетное мыло большей частью состоит из солей* жирных кислот, получаемых из сала и кокосового масла и поэтому содержащих в основном стеарат и лаурат натрия. Добавление к калиевому мылу избытка стеариновой кислоты способствует образованию устойчивой пены; такая композиция используется для приготовления кремов для бритья.

АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОНАТ НАТРИЯ (44) $C_{18}H_{29}SO_3Na$



Синтетические детергенты, подобные алкилбензолсульфонату натрия, молекула которого изображена здесь, выгодно отличаются от обычного мыла в следующем отношении: если мыло (43), являющееся производным карбоновой кислоты, применяется для стирки в *жесткой воде* (т.е. в воде, содержащей ионы кальция и магния, которые выщелачиваются водой из известняковых пород), то нерастворимые кальциевые и магниевые соли* карбоновых кислот осаждаются и образуют *пленку*, затрудняющую стирку. В случае сульфированных детергентов такого не происходит, так как кальциевые и магниевые соли сульфокислот обладают более высокой растворимостью в воде.

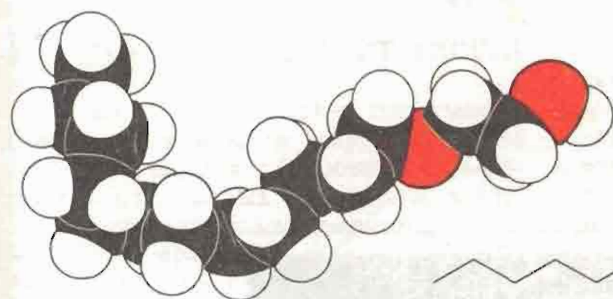
ПАРА-ДОДЕЦИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОНАТ НАТРИЯ (45) $C_{18}H_{29}SO_3Na$



Изображенный здесь додецилбензолсульфонатный ион очень похож на ион (44) и отличается от последнего только тем, что 12 углеродных атомов боковой цепи расположены линейно и не разветвлены. Однако это небольшое различие имеет серьезные экологические последствия. Дело в том, что выпускавшиеся ранее детергенты типа (44) с разветвленными боковыми цепями устойчивы к действию бактерий и при попадании вместе со сточными водами в реки и другие водоемы вызывают их вспенивание. Эта проблема

была решена, когда удалось синтезировать детергенты с неразветвленными боковыми углеводородными цепями; в аэробных условиях бактерии переваривают такие молекулы. Про такие вещества говорят, что они способны подвергаться *биодеградации*. По своей моющей способности они не уступают разветвленным изомерам.

ПОЛИОКСИЭТИЛЕН (46) $C_{14}H_{30}O_2$





В молекуле этого соединения гидрофильный характер имеет группировка —O—CH_2—CH_2—OH, связывающаяся с молекулами воды с помощью водородных связей*. Чтобы такая молекула, несмотря на ее длинную углеводородную цепь, взаимодействовала с водой достаточно сильно, необходимо иметь по меньшей мере два атома кислорода. Преимущества таких *неионных детергентов* по сравнению с ионными соединениями (44, 45) обусловлены их меньшей способностью образовывать и стабилизировать пену. Кроме того, детергенты типа (46) более эффективно удаляют жировые и другие загрязнения при низких температурах. Первое преимущество полиоксиэтилена используется в стиральных машинах, а второе позволяет экономить энергию, поскольку в этом случае можно применять и более холодную воду. Для повышения способности детергентов связываться с водой иногда в их молекулы вводят несколько групп —O—CH_2—CH_2—; углеводородные цепи также могут быть различными.

3 Синтетические и природные полимеры



Шкура леопарда.

Природа проявляет свое искусство построения разнообразнейших структур, образуя сложное из простого путем соединения небольших, подвижных и легко транспортируемых молекул в цепи и сети. К числу образующихся таким путем веществ, называемых *полимерами*, относятся нити, пластины и куски хорошо нам известных каучука, шелка, волос и древесины. Химики пытались понять природные полимеры и создать их имитации (как и многих других веществ) и в ряде случаев добились более или менее удовлетворительных результатов, а в изобретении молекул, предназначенных для специальных целей, им иногда удавалось даже превзойти природу. Теперь полимеры не только синтезируются живыми организмами (например, волосы и шерсть животных или выделяемый насекомыми шелк), но и вывозятся с заводов в грузовиках в виде пластмасс, текстильных материалов и материалов для покрытий.

Для построения полимеров природа с завидной виртуозностью использует строительный материал двух типов: аминокислоты, являющиеся одними из основных веществ живых организмов, и структурные материалы на основе углеводов, урожай которых, по сути дела, организмы собирают из воздуха с помощью фотосинтеза. Пытаясь понять и совершенствовать природу, химики

создали другие молекулы; в этой главе мы расскажем о некоторых результатах их работ. Здесь вы увидите, как образуются молекулярные цепи и как состав и форма цепей определяют свойства полимеров. Вы узнаете, почему некоторые полимеры образуют прочные нити, почему одни совершенно прозрачны, а другие просто просвечивают, и почему одни полимеры жесткие и твердые, а другие, наоборот, мягкие и гибкие. Прочитав эту главу, вы будете знать, во что вы одеваетесь и с чем ежедневно соприкасаетесь.

Полимеры и пластмассы

В XX в. синтетические пластмассы (пластики) изменили мир. Молекулы любого пластика построены из множества одинаковых небольших молекул; их называют *мономерами* (от греческого выражения, обозначающего «одна часть»), а образуемые ими молекулярные цепи и сети – *полимерами* («много частей»). Иногда в одной цепи соединяют два или более типов мономеров; такие полимеры называют *сополимерами*.

Полимерные материалы настолько важны и так широко распространены, что мы посвятим им не только этот, но и пять последующих разделов. Некоторые полимеры можно получить только синтетическим путем, другие образуются в природе и трансформируются в очень сложные структуры.

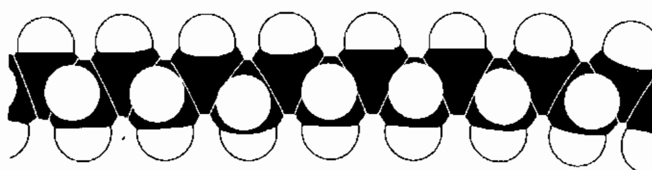


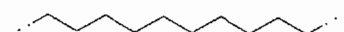
Уберите синтетические полимеры и вы лишитесь множества предметов, с которыми сталкиваетесь ежедневно. Здесь показана только ничтожная доля таких предметов.

ЭТИЛЕН (47) C_2H_4
ПОЛИЭТИЛЕН (48) $(CH_2CH_2)_n$



(47)





(48)

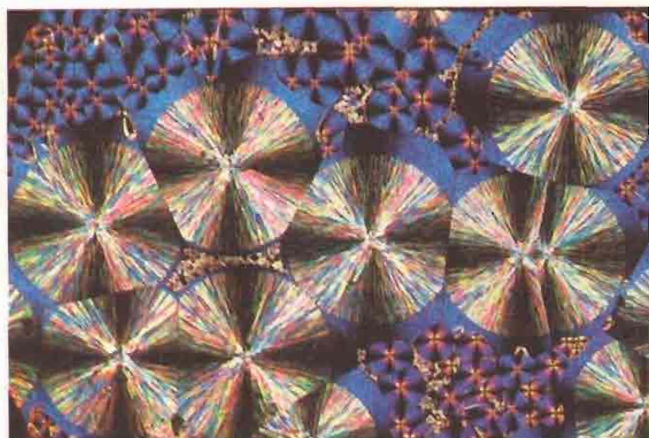
Молекулу этилена можно считать предшественником чрезвычайно важного класса соединений, подобно тому, как метан (16) мы рассматривали в качестве предшественника описанных в предыдущих разделах углеводородов. Молекулу этилена можно представить себе как молекулу этана (17), в которой от каждого из двух углеродных атомов отщеплено по одному атому водорода, после чего между углеродными атомами возникает двойная связь.

Наличие в молекуле этилена (последний в соответствии с принятой номенклатурой называют также *этеном*) двойной связи делает его более интересным, чем этан. Небольшой по объему, но важной сферой использования этилена является дозревание фруктов. Действительно, спелые плоды многих растений выделяют этилен. Очевидно, этилен стимулирует соответствующие процессы метаболизма, возможно, путем растворения в клеточной мембране и повышения ее проницаемости. Поставщики фруктов часто транспортируют свою скоропортящуюся продукцию незрелой, а затем, когда фрукты уже доставлены в пункт назначения, обрабатывают их этиленом.

Этилен значительно более реакционноспособен, чем этан, поскольку двойная углерод-углеродная связь может разрываться под действием различных реагентов, которые соединяются с атомами углерода, оставляя между ними одинарную связь. Если, например, таким путем присоединяется водород, то образуется этан; понятно, что эта реакция не очень интересна. Гораздо любопытнее и важнее реакции присоединения других веществ, в результате которых образуются разнообразные соединения. Эта же двойная связь является причиной того, что этилен слишком реакционноспособен, чтобы в значительных количествах содержаться в природном газе. Этилен образуется при переработке сырой нефти, особенно в процессе, известном под названием *крекинг*, в котором расщепляются большие углеводородные молекулы.

Одним из веществ, способных присоединяться к этилену, является сам этилен. Если такой процесс продолжить до тех пор, пока цепочка связанных звеньев $—CH_2—CH_2—$ не достигнет огромной длины и не будет включать, возможно, нескольких тысяч звеньев, то образуется *полиэтилен*. Прикоснитесь к любому изделию из полиэтилена, и вы почувствуете характерную парафинообразную текстуру углеводорода.

В обычном полиэтилене имеются молекулы различной длины, а каждая цепь имеет много боковых цепей, причем некоторые из них могут содержать до тысячи атомов углерода. Боковые цепи возникают там, где в ходе полимеризации атаке подверглась уже образовавшаяся полимерная цепь.



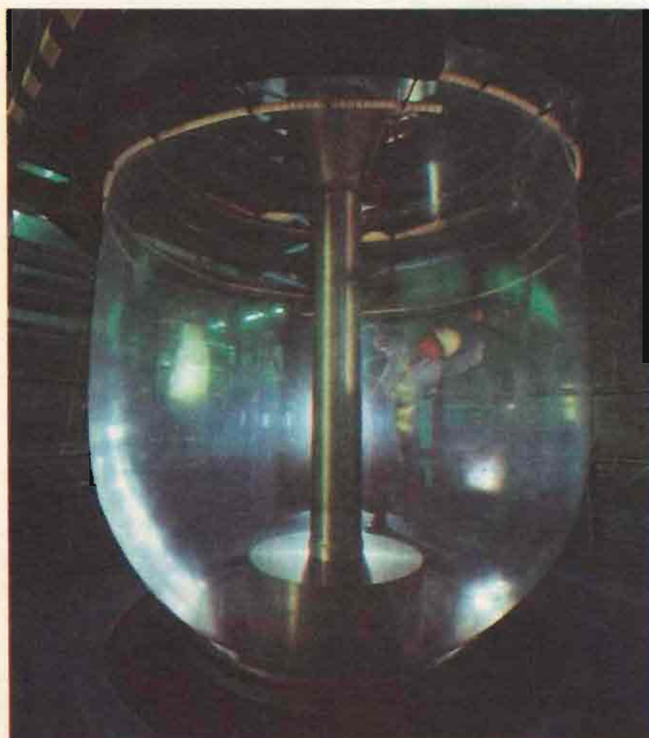
Фотография тонкой полиэтиленовой пленки в поляризованном свете. Такая картина обусловлена наличием *сферолитов*, т. е. таких участков в пленке, в которых несколько молекул полимера сгруппировались в сферу.

Все молекулы спутаны в клубок, образуя своеобразное спагетти на молекулярном уровне.

Чистый полиэтилен полупрозрачен по той же причине, что и мелкоизмельченный лед. В последнем многочисленные небольшие кристаллы льда беспорядочно ориентированы друг относительно друга; поэтому проходящий через них свет рассеивается в самых разнообразных направлениях. Этот эффект может быть настолько сильным, что некоторые материалы кажутся ослепительно белыми, несмотря на то что они состоят из бесцветных прозрачных кристалликов. Примерами таких материалов могут служить молоко и обычные белила, основой которых являются бесцветные, прозрачные кристаллы диоксида титана. В случае полиэтилена области, в которых молекулы расположены упорядоченно одна относительно другой (так называемые *кристаллические области*), чередуются с областями, в которых цепи перепутаны совершенно хаотично (*аморфные области*). Кристаллические области ориентированы одна относительно другой без всякой системы и поэтому рассеивают свет подобно ледяным кристалликам в глыбе льда.

При синтезе *полиэтилена высокой плотности* подбирают такие условия реакции, которые обеспечивают образование не сильно различающихся по длине углеводородных цепей, содержащих от 10 000 до 100 000 атомов углерода и не более одной боковой цепи на 100 углеродных атомов. Такие молекулы упаковываются более эффективно, так что этот полиэтилен по сравнению с обычным полиэтиленом приобретает бóльшую плотность, бóльшую кристалличность и бóльшую жесткость.

Полиэтилен – отличный электроизоляционный материал, что отчасти обусловлено прочностью связывания электронов в связях С—С и С—Н, благодаря чему электрический ток не может проходить через твердый полиэтилен. Высокая электроизолирующая способность полиэтилена связана также с невозможностью проникновения молекул воды и ионов внутрь парафиноподобного вещества углеводородной природы. Кроме того, в отличие, например, от найлона (72) в электрически нейтральных молекулах полиэтилена нет участков с повышенной или пониженной плотностью электронов. В результате такие молекулы практически не реагируют на электрические поля. В частности, при наложении переменного электрического поля молекулы полиэтилена не колеблются и, следовательно, не поглощают и не рассеивают энергию поля. Именно по этой причине полиэтилен сыграл такую большую роль при разработке радаров, когда возникла потребность в изоляционном материале для кабелей, по которым протекает переменный ток

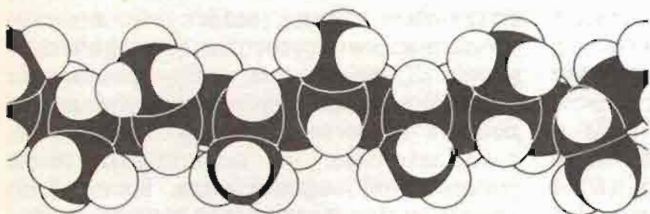


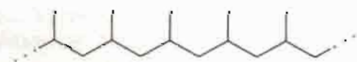
Широко применяемую для упаковки полиэтиленовую пленку изготавливают выдавливанием расплавленного полимера через кольцеобразное отверстие и накачиванием образующейся полимерной трубы – как воздушного шара – воздухом.

высокой частоты. По этой же причине полиэтилен и сейчас широко применяется в качестве изоляционного материала.

Углеводородный характер полиэтилена привлекает другие углеводородные молекулы. Поэтому полиэтилен является хорошим растворителем для жиров, масел, смазочных материалов, но в силу малой подвижности полимерных молекул растворение происходит очень медленно, особенно в случае полиэтилена высокой плотности. Тем не менее все предметы, изготовленные из полиэтилена, постоянно поглощают загрязнения, впитывают их и частично теряют свои электроизоляционные свойства.

ПОЛИПРОПИЛЕН (49) $[CH(CH_3)CH_2]_n$



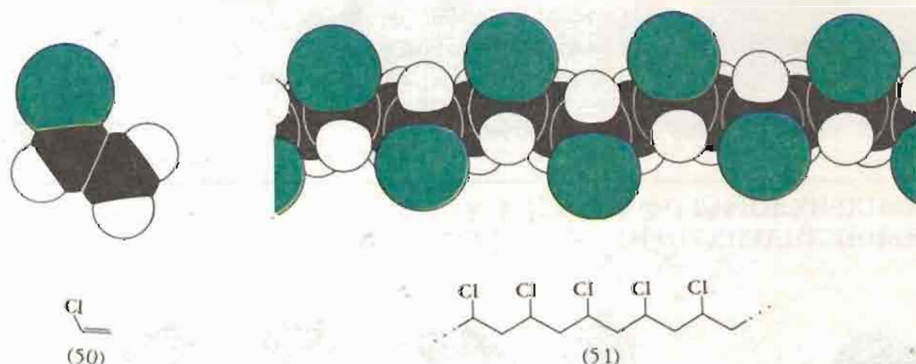


Многие полимеры похожи на полиэтилен и отличаются от него только тем, что один или несколько атомов водорода в молекуле мономера заменены на другие атомы или группы. С этой точки зрения молекулу пропилена

можно рассматривать как этиленовую молекулу, в которой один атом водорода заменен на группу —CH_3. Пропилен образуется наряду с этиленом при крекинге углеводородов и может быть превращен в полимер, длинные молекулы которого отличаются от молекул полиэтилена тем, что каждый второй атом углерода несет группу —CH_3. Специальные катализаторы* позволяют проводить полимеризацию таким образом, что полимерная цепь почти не имеет разветвлений, а все группы —CH_3 расположены на одной стороне цепи. Такой полимер упорядоченного строения называют *изотактическим*. Бóльшая часть поступающего в продажу полипропилена является изотактическим полимером.

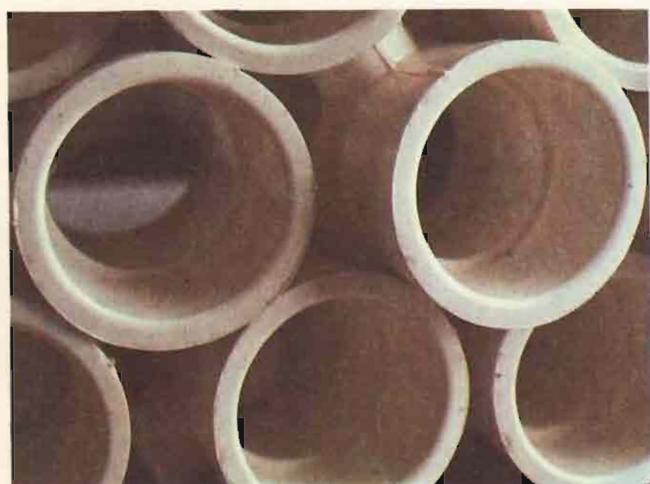
Молекулы изотактического полимера могут упаковываться очень плотно, образуя чрезвычайно упорядоченное твердое тело. В силу этой упорядоченности (*кристалличности*) полипропилен отличается довольно высокой жесткостью, твердостью, устойчивостью к истиранию и такой высокой температурой плавления, что изделия из него можно стерилизовать. В то же время, поскольку группы CH_3 способны подвергаться окислению*, к полипропиленовым материалам обычно добавляют антиоксиданты* (42), предохраняющие их от воздействия кислорода воздуха.

ВИНИЛХЛОРИД (50) C_2H_3Cl
ПОЛИВИНИЛХЛОРИД (51) $(CHClCH_2)_n$



Винилхлорид можно рассматривать как производное этилена, образовавшееся при замещении атома водорода на атом хлора (на молекулярной модели атом хлора изображен в виде зеленой сферы).

Винилхлорид – канцерогенный газ. Тем не менее его производят (из этилена) в огромных количествах, поскольку полимеризацией винилхлорида можно получать поливинилхлорид (ПВХ) – один из наиболее полезных и многоцелевых полимеров. Из-за наличия больших атомов хлора цепи молекул ПВХ не могут упаковываться в достаточно плотное твердое вещество. Обычные гибкие изделия из ПВХ содержат специальные добавки – большие органические молекулы (в том числе сложные эфиры* спиртов, содержащих около десяти атомов углерода), которые действуют подобно *пластификаторам*, как бы смазывая молекулы ПВХ, в результате чего те приобретают способность скользить одна по другой при сгибании изделия. Эти пластификаторы не связаны химически с полимерными цепями, поэтому их молекулы медленно мигрируют к поверхности изделия и постепенно

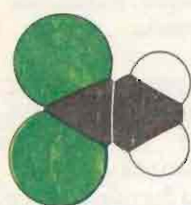


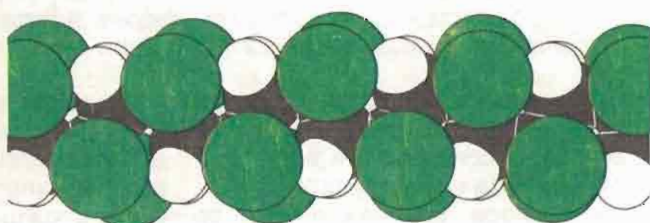
Эти трубы изготовлены из одного из самых распространенных пластиков – поливинилхлорида. В США, в основном в строительстве, ежегодно потребляется приблизительно 2,7 млн. т ПВХ. Около 11,3 тыс. т ПВХ расходуется на изготовление кредитных карточек.

теряются; в результате такого процесса, называемого старением, пластик становится хрупким и жестким. Иногда в ПВХ добавляют также биоциды, поскольку некоторые бактерии могут питаться углеводородами, в частности и пластификаторами.

ПВХ производят в таких огромных количествах именно в силу универсальности его свойств. ПВХ хорошо смешивается с самыми разнообразными наполнителями, которые можно подобрать таким образом, чтобы придать пластику необходимые свойства. Если наполнители обладают соответствующими защитными свойствами, то ПВХ приобретает устойчивость к действию различных агентов и к разложению.

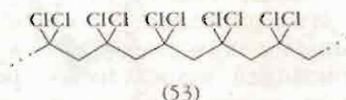
ВИНИЛИДЕНХЛОРИД (52) $C_2H_2Cl_2$ ПОЛИВИНИЛИДЕНХЛОРИД (53) $(CCl_2CH_2)_n$







(52)



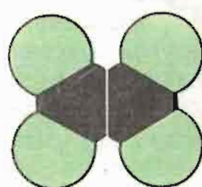
(53)

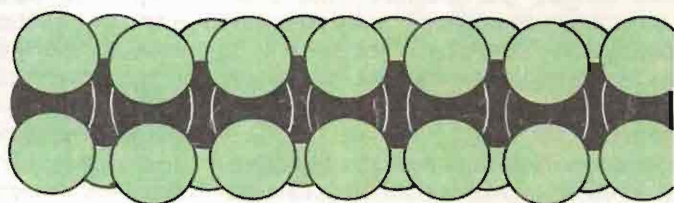
Винилиденхлорид можно полимеризовать как таковой или сополимеризовать с винилхлоридом; таким путем получают полимеры, известные под общим названием *сараны*. Саран А – это поливинилиденхлорид, т.е. поли-

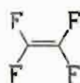
мер, который получают только из винилиденхлорида; как показано на молекулярной модели, молекулы этого полимера представляют собой длинные цепи, построенные из чередующихся групп $—CCl_2—$ и $—CH_2—$. Изредка в цепи встречаются также звенья $—CCl_2—CCl_2—$ и $—CH_2—CH_2—$. Более распространенный полимер, саран В, является сополимером с винилхлоридом.

Для молекул поливинилиденхлорида характерна очень регулярная структура, которая в известной степени сохраняется и в саране В. По этой причине в твердом полимере молекулы упаковываются очень тесно и образуют плотное вещество с высокой температурой плавления. Вследствие такой плотной упаковки изготовленные из сарана пленки, во-первых, в высшей степени непроницаемы для газов, поэтому их применяют для изготовления облегающих упаковок, и, во-вторых, малорастворимы и непроницаемы для органических жидкостей, благодаря чему они, в частности, широко используются для изготовления покрытий для автомобильных сидений.

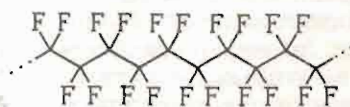
ТЕТРАФТОРЭТИЛЕН (54) C_2F_4
ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН (55) $(CF_2CF_2)_n$







(54)



(55)

Тетрафторэтилен может служить примером *фторуглеродов* – соединений, состоящих из фтора и углерода. В молекуле тетрафторэтилена все четыре атома водорода этилена (47) заменены на атомы фтора.

Фторуглероды представляют собой в какой-то мере особый класс соединений, отличающихся как от органических, так и от неорганических веществ. Дело в том, что связь C—F настолько прочна, что она не разрывается при действии подавляющего большинства реагентов. В небольших атомах фтора несущее высокий заряд ядро так прочно связывает близлежащие электроны, что они участвуют в слабых межмолекулярных взаимодействиях в намного меньшей степени, чем даже электроны углеводородов. По этой причине фторуглероды обычно более летучи, чем соответствующие углеводороды.

Фторуглероды получили широкое распространение после второй мировой войны, когда возникло промышленное производство ядерного топлива и фтор стал доступен в больших количествах [фтор применяется для получения гексафторида урана (UF_6) – летучего твердого вещества, использующегося при разделении изотопов урана].

Тетрафторэтилен является газом без цвета, запаха и вкуса; большую часть тетрафторэтилена полимеризуют, превращая во фторированный аналог полиэтилена – политетрафторэтилен (ПТФЭ).

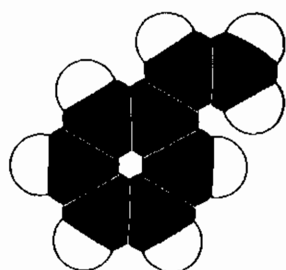
Молекулы ПТФЭ представляют собой очень длинные цепи, построенные примерно из 50 000 групп $—CF_2—$, причем поперечные связи между отдельными цепями практически отсутствуют. По этой причине молекулы упаковываются очень компактно, образуя плотный, тяжелый полимер с высокой температурой плавления. Даже в расплавленном состоянии полимерные цепи ПТФЭ упакованы настолько плотно, что могут перемещаться одна относительно другой только очень медленно. Расплавленный ПТФЭ настолько вязок, что большинство изделий из этого полимера изготовляют прессованием нагретого порошка; в результате такой обработки получают плотную, тяжелую, вполне однородную массу.

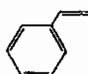
Химическая и термическая устойчивость ПТФЭ обусловлена двумя причинами: во-первых, относительной прочностью связей С—С и C—F, предохраняющей полимер от разложения даже при довольно сильном нагревании, и, во-вторых, характерными размерами атомов углерода и фтора, благодаря которым вокруг цепи углеродных атомов создается почти сплошная оболочка из атомов фтора, защищающая атомы С от химических реагентов. В сущности, атомы фтора выполняют роль химического изолятора, защищающего «провод» из атомов углерода.

Масла и загрязнения не связываются с ПТФЭ, поэтому покрытые этим пластиком поверхности приобретают «нелипкие» свойства (другими словами, покрытие из ПТФЭ обладает *отталкивающими* свойствами в отличие от липких веществ, например клея). Поскольку жиры и масла не образуют связей с чужеродными молекулами ПТФЭ, изделия из ПТФЭ кажутся наощупь скользкими. Его молекулы упакованы настолько плотно, что твердый ПТФЭ не поглощает воду и является отличным электроизоляционным материалом.

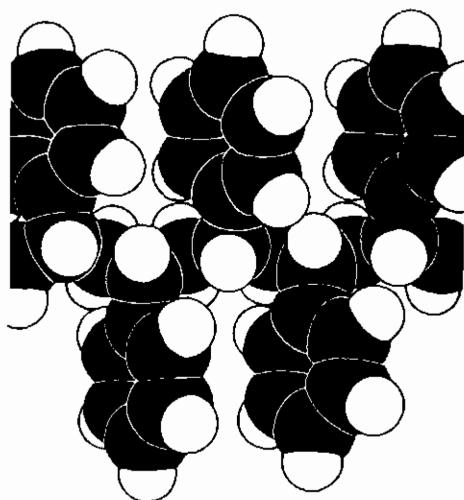
Тетрафторэтилен часто сополимеризуют с другими фторированными углеводородами. Таким путем получают ряд пластиков, широко известных под общим названием *тефлоны* (торговое название фирмы «Дюпон») или *фторопласты* (фторолоны). Одним из фторопластов является политетрафторэтилен. Другой фторопласт представляет собой сополимер тетрафторэтилена и полностью фторированного пропилена ($CF_3—CF=CF_2$). В этом полимере группы $—CF_3$ фторпропиленового звена располагаются в виде боковых группировок вдоль цепи $(—CF_2—)_n$, что приводит к менее плотной упаковке молекул. Как и можно было предположить, твердый сополимер плавится при более низкой температуре, чем ПТФЭ, и образует менее вязкую жидкость. Поэтому его можно формовать с помощью обычной технологии литья под давлением; в то же время сополимер сохраняет высокую термическую и химическую устойчивость, свойственную политетрафторэтилену.

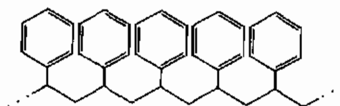
СТИРОЛ (56) C_8H_8
ПОЛИСТИРОЛ (57) $[CH(C_6H_5)CH_2]_n$





(56)





(57)

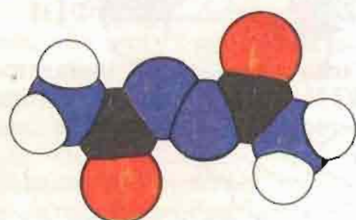
Теперь вернемся к менее экстравагантным производным этилена, сохраняющим типичные для органических соединений свойства и представляющих собой продукты замещения атомов водорода в молекуле $CH_2{=}CH_2$ на различные группы. Молекулу стирола, например, можно рассматривать как продукт замещения атома водорода в молекуле этилена на бензольное кольцо [точнее, на *фенильную* группу ($-C_6H_5$), т.е. бензольное кольцо, лишенное атома водорода]. Бензольное кольцо вносит в молекулу такое число электронов, что создаются условия для сильных межмолекулярных взаимодействий; в результате газообразный этилен превращается в жидкий (при комнатной температуре) бесцветный стирол. Почти весь получаемый стирол далее полимеризуют до полистирола.

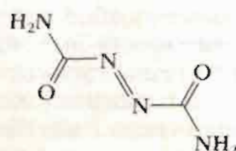
Полимеризация стирола приводит к образованию длинных цепей, построенных из звеньев $-CH(C_6H_5)-CH_2-$; отдельные цепи практически не связаны между собой поперечными связями. Хотя можно получать и изотактические* цепи, в которых все бензольные кольца расположены на одной стороне цепи, такой полимер слишком хрупок для большинства практических целей. Поэтому в промышленности получают в основном *атактический** полистирол, в молекулах которого бензольные кольца ориентированы хаотично.

В силу прочности связей между бензольными кольцами полимерной цепи и обусловленных ими затруднений при движении одной цепи относительно другой полистирол менее гибок, чем полиэтилен. Впрочем, эластичный полистирол, как и гибкий ПВХ (51), можно получить с помощью пластификаторов. Нерегулярный характер структуры полимерных цепей и неупорядоченность их упаковки в твердом полимере обусловливают высокую прозрачность чистого полистирола. По той же причине и в той же степени прозрачен и плексиглас (59).

Бензольные кольца придают полистиролу чувствительность к действию ультрафиолетового или другого высокоэнергетического излучения, поэтому обычно в полистирол вводят добавки антиоксидантов*. Такие добавки особенно необходимы, если полистирол предназначен для изготовления креплений для ламп дневного света, так как последние частично генерируют и ультрафиолетовое излучение (с. 27). Если полистирол не защищен антиоксидантами, то уже на солнечном свету он быстро желтеет и разрушается; очевидно, даже солнечный свет несет с собой достаточное количество энергии. Появление желтой окраски может быть вызвано поглощением небольшого количества молекул кислорода, непрочно связываемых бензольными кольцами.

АЗОДИКАРБОНАМИД (58) $C_2H_4O_2N_4$





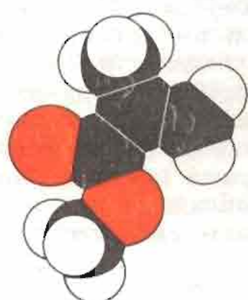
Эту небольшую, но буквально напичканную реакционноспособными группами молекулу можно рассматривать как результат присоединения к молекуле азота (N_2), в которой раскрылась одна из ее трех связей, двух молекул монооксида углерода (CO) с созданием связей C—N, после чего способность каждого атома углерода образовывать связи пропадает за счет присоединения групп $-NH_2$, представляющих собой фрагмент молекулы аммиака (7).

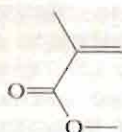
Пенополистирол получают путем добавления к расплавленному пластику пенообразующего агента; азодикарбонамид и является одним из таких агентов. При нагревании молекулы азодикарбонамида расщепляются, образуя газообразные монооксид углерода, азот и аммиак. После охлаждения расплавленного полимера пузырьки этих газов остаются в полимере, образуя что-то вроде застывшей пивной пены.



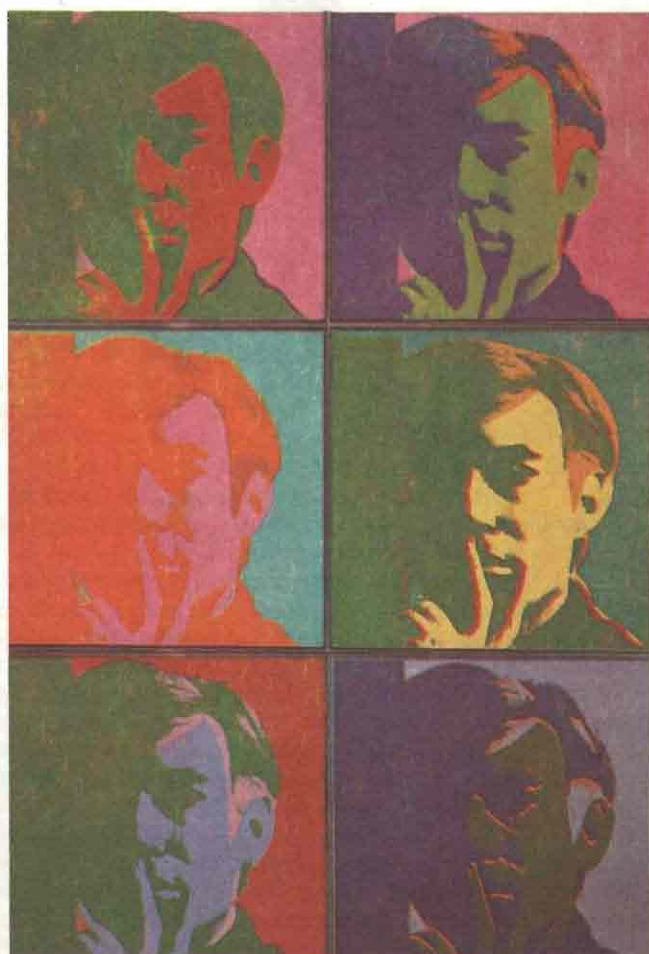
Пенополистирол получают или с помощью веществ, при разложении которых выделяются газы, или путем добавления летучей жидкости (например, гексана) к полимеризуемой смеси с последующим нагреванием. В размягченном полимере испаряющаяся жидкость образует пузырьки.

МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ (59) $C_5H_8O_2$





Метилметакрилат – это мономер, полимеризацией которого получают полиметилметакрилат, лучше известный под названиями *плексиглас*, *люцит* и *перспекс*. Связанные с этиленовыми звеньями полимерной цепи объемные заместители различной формы являются причиной того, что полимерные цепи располагаются одна относительно другой совершенно хаотично и твердый полимер не имеет упорядоченной структуры. Точно такое же отсутствие упорядоченности характерно, например, и для молекул H_2O в стакане воды. Поскольку твердый полиметилметакрилат аморфен в смысле относительного расположения молекул, он не рассеивает проходящий через него свет. Поэтому изготовленные из чис-



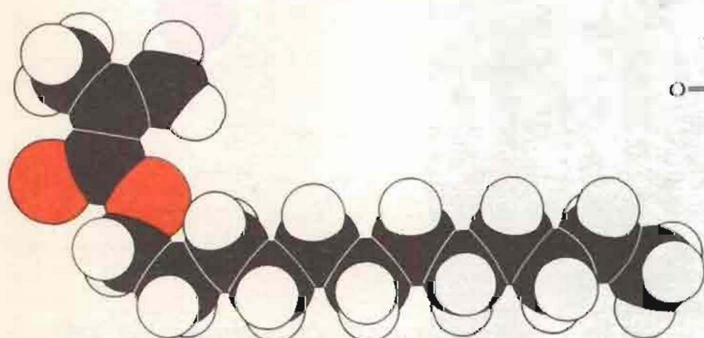
Энди Уорхол. Автопортрет, 1966 г. Синтетические полимерные краски и эмаль, нанесенные с помощью шелковых трафаретов на шесть полотен.

того полимера блоки совершенно прозрачны и не уступают в этом отношении чистой воде.

В молекулах полиметилметакрилата одним из заместителей, связанных с этиленовым звеном, является группа $-CH_3$. Ее роль в неупорядоченности структуры полимера, а следовательно, и в его прочности можно оценить, сравнив свойства полиметилметакрилата со свойствами полиметилакрилата, у которого эти группы отсутствуют. Метилакрилат можно полимеризовать в присутствии поверхностно-активных веществ *; тогда *акриловый полимер* образуется в виде крошечных капелек, суспендированных в молочно-белой эмульсии *. Такая эмульсия является основой акриловых красителей; для их получения достаточно добавить к эмульсии пигмент. Если затем эмульсию нанести на окрашиваемую поверхность, то вода вскоре испарится, а на поверхности останется гибкая, каучукоподобная пленка, прочно связывающая пигмент. Молекулы полимера обладают еще одним преимуществом – они не поглощают достигающую поверхности Земли ультрафиолетовую составляющую солнечного света, поэтому краска не разрушается, не отслаивается и не теряет цвет до тех пор, пока не разложится сам пигмент.

ЛАУРИЛМЕТАКРИЛАТ (60) $C_{16}H_{30}O_2$



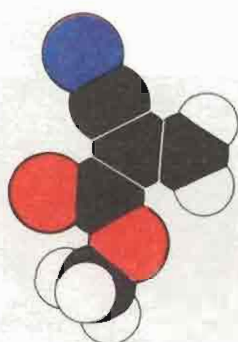


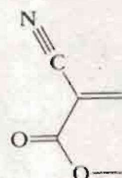
Молекулу лаурилметакрилата можно представить себе как молекулу метилметакрилата (59), в которой углеводородная группа выросла до цепи, содержащей 12 углеродных атомов. Получаемый из этого мономера полимер – полилаурилметакрилат – и родственные полимеры применяются в качестве добавок к вязкостатичным машинным маслам. При создании смазочных масел одна из технологических проблем обычно связана с преодолением резкого снижения вязкости (и, как следствие, высыхания трущихся поверхностей) при повышении температуры масла. Эту проблему нельзя решить, подобрав масло, достаточно вязкое при температуре работающей машины, поскольку такое масло невозможно удовлетворительно нанести на рабочие поверхности в момент запуска машины.

Длинные углеводородные цепи молекул полилаурилметакрилата придают полимеру способность растворяться в близких по химической природе средах, например в смазочных маслах, состоящих из углеводородов с 12 и более атомами углерода. (Чем выше вязкость масла, тем длиннее должны быть углеводородные цепи.) При низких температурах молекулы полимера скручены в клубки и поэтому не слишком затрудняют течение угле-

водородного смазочного масла. По мере повышения температуры свернутые в клубки полимерные молекулы разворачиваются, так как составляющие их углеводородные цепи атомы начинают двигаться энергичнее и им удается «протискиваться» через окружающие молекулы. Развернутые полимерные цепи захватывают бóльшую долю объема смазочного масла и поэтому в гораздо большей степени затрудняют движение углеводородных молекул масла. В результате масло течет медленнее (т. е. обладает большей вязкостью), чем в отсутствие полимерной добавки.

МЕТИЛЦИАНОАКРИЛАТ (61) $C_5H_5O_2N$





Метилцианоакрилат – это вещество, являющееся основой цианакрилатных клеев, например клея "Super Glue". Если этот клей нанести на склеиваемые поверхности, то метилцианоакрилат начинает полимеризоваться под влиянием следовых количеств воды и спиртов. Легкость полимеризации метилцианоакрилата обусловлена наличием в его молекуле двух группировок, очень сильно притягивающих электроны и связанных с одним углеродным атомом; действительно, как *цианидная группа* —C≡N, так и карбоксильная с ее двумя атомами кислорода эффективно притягивают электроны, принадлежащие одному и тому же атому углерода, с которым эти группы связаны. В результате существенно нарушается распределение электронов в двойной углерод-углеродной связи и последняя становится весьма реакционноспособной по отношению к самым различным реагентам.

После непродолжительного стартового периода образование полиметилцианоакрилата происходит очень быстро; склеиваемые поверхности прочно соединяются друг с другом отчасти за счет заполнения клеем небольших трещин и углублений на этих поверхностях, а отчасти за счет образования химических связей с ними. Этот клей очень прочно связывается с кожей человека. Если с клеем работает здоровый человек, то такое его свойство может причинить известные неудобства. Напротив, в медицине это свойство клея удачно используется хирургами для склеивания тканей вместо наложения шва, а работники похоронных бюро с помощью этого клея навеки закрывают глаза и губы своих клиентов.

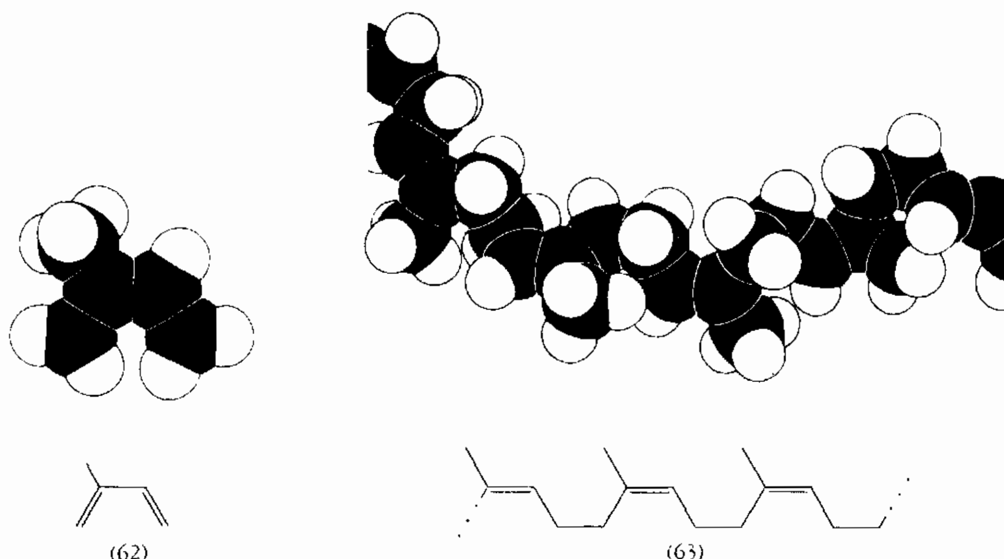
Каучук

Каучук может служить примером *эластомеров* – эластичных полимеров. Русское слово «каучук» заимствовано из языка кечуа. В английском языке, по предложению знаменитого английского химика Джозефа Пристли, каучук называют "rubber", потому что он хорошо стирает (rub out) записи, сделанные карандашом. В промышленном масштабе натуральный каучук получают из коагулировавшего латекса (млечного сока) растения гевеи бразильской *Hevea brasiliensis*, но он образуется также и в пустотелых стеблях одуванчика (*Taraxacum officinale*). При низких температурах каучук тверд и хрупок, а при слабом нагревании становится липким. Эластичность каучука существенно повышается, если его сначала отлить в нужную форму, а затем нагреть с серой. Этот процесс, изобретенный в 1839 г. Чарльзом Гудьиром, называют *вулканизацией*.



В промышленном масштабе натуральный каучук добывают из каучукового дерева *Hevea brasiliensis*. Белая полоска на листе – это выделяющийся латекс.

ИЗОПРЕН (62) C_5H_8
ПОЛИИЗОПРЕН (63) $[CH_2(CH_3)C{=}CHCH_2]_n$



(62) (63)

Изопрен – летучая жидкость с приятным запахом – является тем самым мономером *, при полимеризации которого образуется натуральный каучук. Следовательно, молекулы каучука представляют собой цепи, построенные из тысяч звеньев CH_2- $-C(CH_3){=}CHCH_2-$. Как вы вскоре узнаете, наличие в каждом таком звене двойной связи играет очень важную роль в свойствах и в судьбе каучука.

Горячий каучук пахнет изопреном, потому что при нагревании полимер частично деполимеризуется с образованием мономера. [Запах человека также частично обусловлен изопреном, но по другой причине (с. 162).] Таким путем впервые было показано, что натуральный каучук построен из изопреновых звеньев, но все ранние попытки синтезировать каучук из изопрена не привели к успеху. В конце концов удалось установить, что молекулы изопрена могут соединяться друг с другом двумя способами. В натуральном каучуке все связи между мономерными звеньями создаются ферментами, работающими под генетическим контролем, и поэтому *H. brasiliensis* продуцирует полимер, в котором все связи имеют *цис*-конфигурацию. Во всех же первых экспериментах по синтезу полиизопрена образовывались цепи с произвольным чередованием *цис*- и *транс*-связей, поэтому и полимер оказывался липким и совершенно непригодным для практического применения. Позднее эта проблема была решена путем использования подходящего катализатора * (в данном случае соединения, содержащего алюминий и титан). Таким путем можно получить практически чистый *цис*-полиизопрен, по свойствам очень близкий натуральному каучуку.

Другой разновидностью полиизопрена является *гуттаперча* (этим материалом покрывают мячи для игры в гольф); гуттаперча представляет собой *транс*-полиизопрен. Ее получают из сока деревьев отряда Sapotaceae, растущих в странах Юго-Восточной Азии. Гуттаперча значительно тверже каучука и более влагоустойчива.

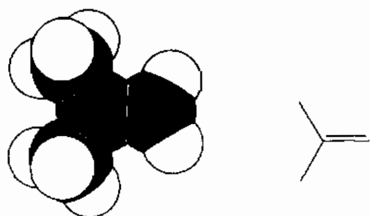
7 1204

В ненапряженном каучуке длинные молекулы скручены в спутанные друг с другом спирали. При растяжении каучука спирали растягиваются. Если растягивающее напряжение снять, то образец примет первоначальную форму только тогда, когда молекулы полимера не смещаются одна относительно другой. Так, в натуральном каучуке усилие сдвига вызывает и скольжение растянутых спиральных молекул, поэтому натуральный каучук не полностью восстанавливает первоначальную форму.

Проблема преодоления скольжения молекул была решена, когда был найден способ вулканизации каучука. При нагревании натурального каучука с серой последняя атакует двойные связи полимерных цепей и образует мостиковые связи типа —S—S— (так называемые дисульфидные мостики) между соседними цепями. В результате вулканизации эластичность полимера улучшается, поскольку теперь молекулы соединены в огромную трехмерную сеть. Такие молекулы уже не могут скользить одна по другой, но еще сохраняют способность раскручиваться при механическом напряжении, если только этому не препятствуют соседние молекулы. По этой причине вулканизированный каучук (т.е. резина) обладает большей упругостью и полностью восстанавливает форму после снятия напряжения. По той же причине немного пружинят человеческие волосы (77), которые слегка вулканизированы самой природой.

Высоковулканизированный каучук – это твердый, прочный, химически устойчивый материал, называемый *эбонитом*.

ИЗОБУТИЛЕН (64) C_4H_8



Выяснив строение каучука, химики синтезировали множество аналогичных эластомеров. *Бутилкаучук* получают сополимеризацией изобутилена (правильнее называть его *2-метилпропеном*) с небольшим количеством изопрена. Так как в молекуле изобутилена имеется только одна двойная связь, насыщающаяся в ходе полимеризации, то по сравнению с натуральным каучуком в бутилкаучуке двойных связей намного меньше. Все же их достаточно, чтобы бутилкаучук можно было подвергнуть вулканизации. В отличие от других эластомеров бутилкаучук медленнее стареет, поскольку в его молекулах меньше центров, способных реагировать с атмосферным кислородом.

В бутилкаучуке молекулы упакованы плотнее, чем в натуральном каучуке, поэтому он более газонепроницаем. Его применяют для изготовления камер для автомобильных шин и внутренних поверхностей бескамерных шин.

Другим исходным веществом для получения новых каучуков является изопрен, в молекуле которого группа $—CH_3$ замешена на атом хлора. При полимеризации этого соединения, называемого *хлорбутадиеном*, или хлоропреном, образуется полимер, структура которого отличается от структуры натурального каучука лишь тем, что вместо групп $—CH_3$ здесь имеются атомы хлора. Такой эластомер называют полихлоропреном, или *неопреном*. Его необычным свойством является способность вулканизироваться при нагревании в отсутствие серы; при этом между полимерными цепями возникают углерод-углеродные связи,

так что необходимость в создании дисульфидных мостиков отпадает. Неопрен устойчив к окислению, действию масел и нагреванию и широко применяется в автомобильной промышленности.

Путем подбора соответствующих мономеров и процесса полимеризации можно получать и многие другие эластомеры, предназначенные для специальных целей. Так, довольно широкое применение находит *бутадиен-стирольный каучук* – сополимер, образующийся при полимеризации смеси стирола (56) и бутадиена. Бóльшую часть бутадиен-стирольного каучука вулканизируют и расходуют для изготовления автомобильных шин. В небольших количествах невулканизированный полимер используется в производстве жевательных резинок (117).

Полиэфиры и акриловые смолы

Как натуральные, так и искусственные волокна должны состоять из длинных молекул, которые при вытягивании нити могут располагаться параллельно друг другу. Один из способов достижения этой цели заключается в получении сложных эфиров * из спирта и кислоты при условии, что молекула сложного эфира может наращиваться в двух направлениях. Таким путем получают чрезвычайно длинные молекулы, построенные из повторяющихся звеньев и называемые *полиэфирами*.

ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ (65) $C_2H_6O_2$





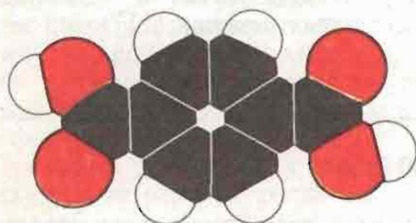
Наличие групп —OH на обоих концах молекулы этиленгликоля имеет важные физические и химические последствия. Поскольку молекула этиленгликоля может образовывать водородные связи * с обоих концов, в то время как в этаноле (27) имеется только одна группа, способная участвовать в таких связях, мы вправе ожидать, что этиленгликоль будет более вязкой и менее летучей жидкостью. Так оно и есть на самом деле. Этиленгликоль, кроме того, в любых отношениях смешивается с водой, с молекулами которой он также может образовывать водородные связи. Несколько неожиданным свойством этиленгликоля является его токсичность; для человека смертельной может оказаться доза чуть больше 50 мл этиленгликоля.

Этиленгликоль используется как основной компонент *антифризов* для автомобильных двигателей. Когда этиленгликоль смешивают с водой, он прочно связывается с ее молекулами и таким образом нарушает взаимодействие между ними. В результате такая смесь не кристаллизуется при температурах намного ниже обычной температуры замерзания воды. В какой-то степени этиленгликоль можно уподобить углеводородной смазке для молекул воды, обеспечивающей их подвижность даже при отрицательных температурах. Низкая летучесть этиленгликоля также является преимуществом, поскольку он практически не испаряется из антифриза.

Значимость этиленгликоля в химической промышленности связана с тем, что он, подобно двуликому Янусу, является спиртом с любого конца молекулы. Поскольку на каждом конце

молекулы этиленгликоля имеется группа —OH, эта молекула может связываться с двумя молекулами карбоновой кислоты. Другими словами, она может быть превращена в двойной сложный эфир. Вскоре вы узнаете, почему это так важно.

ТЕРЕФТАЛЕВАЯ КИСЛОТА (66) $C_8H_6O_4$

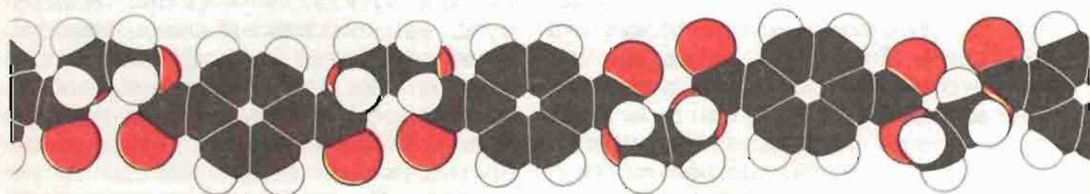


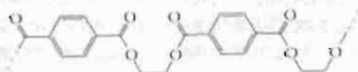


Молекулу терефталевой кислоты можно получить – как теоретически, так и практически – из молекулы *пара*-ксилола (25) путем окисления* двух диаметрально расположенных групп —CH_3. Терефталевая кислота представляет собой белое кристаллическое вещество. Предшественник терефталевой кислоты – бензол (23), как и *пара*-ксилол, является жидкостью, однако благодаря способности карбоксильных групп образовывать водородные связи молекулы терефталевой кислоты связываются друг с другом, поэтому кислота (66) является кристаллическим веществом. С точки зрения ее химического строения важно, что терефталевая кислота имеет две карбоксильные группы и, как и этиленгликоль, может образовывать сложные эфиры с участием каждой из этих групп.

Что же произойдет, если такую «двуликую» кислоту этерифицировать «двуликим» же спиртом?

ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ (67) $(O_2CC_6H_4CO_2C_2H_4)_n$



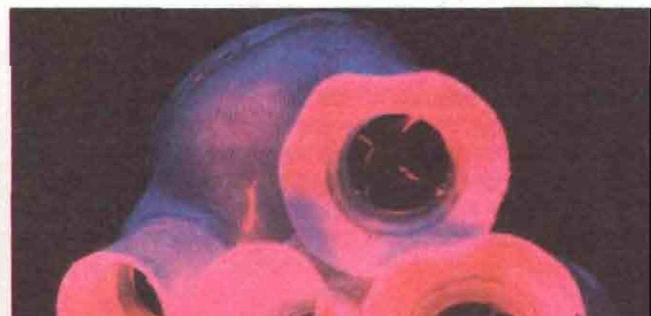


Рост длинной полиэфирной цепи начинается при реакции терефталевой кислоты с этиленгликолем. Сначала одна группа —OH гликоля соединяется с одной из карбоксильных групп кислоты, связывая эти две молекулы.

После этого у гликолевого звена остается еще одна группа —OH, способная взаимодействовать с другой карбоксильной группой, а у остатка кислоты – еще одна карбоксильная группа, которая может далее реагировать с гликолем. После следующей стадии на противоположных концах образовавшейся молекулы по-прежнему останутся группы —OH и —COOH, так что молекула будет вполне подготовлена к дальнейшему росту цепи. Этот процесс прекратится только тогда, когда будут исчерпаны все реагенты или когда один конец цепи соединится с другим концом той же цепи, или когда примесь с одной группой —OH или —COOH прервет рост цепи. Образующийся таким путем полиэтилентерефталат известен под названиями *лавсан* (в СССР), *дакрон* (в США), *терилен* и *кримплен* (в Великобритании), *тревира* (в ФРГ).

Расплавленный полимер продавливают через фильеры и полученные нити вытягивают, увеличивая их длину в несколько раз. При вытягивании молекулы полиэтилентерефталата раскручиваются и располагаются более упорядоченно. Расположенные регулярно бензольные кольца закрепляют цепи и способствуют повышению температуры плавления полимера по срав
с полимерами, построенными
из гибких углеводородных цеп
крепление положения цепей
относительно друга способству
сминаемости тканей, изготовлен
таких нитей. Тонкая полиэтилен
талатная пленка поступает в пр
под торговым названием *милар*
меняется для изготовления лен
кассетных магнитофонов; упоря
ная *ориентация* молекул в
достигаемая ее растяжкой в
направлении, приводит к про
практически не поддающемуся
нейшему растяжению материал

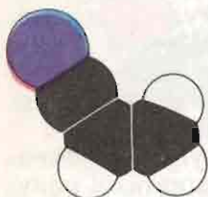
Полимеризацией других ка
вых кислот с другими спиртами
чают самые разнообразные
эфиры. Если кислота нарушает
ность структуры полиэфирной
кулы, то такие полимеры невоз
вытянуть в нити. Одной из так
лот является *фталевая кислота*
чающаяся от терефталевой толь
что в ее молекуле две карбокс
группы связаны с соседними ат
Поперечные связи между цепям
никают в том случае, если вмес
ленгликоля взять (или добав
нему) глицерин (34), так как
группа —OH последнего може

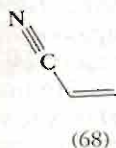


Первое искусственное серд

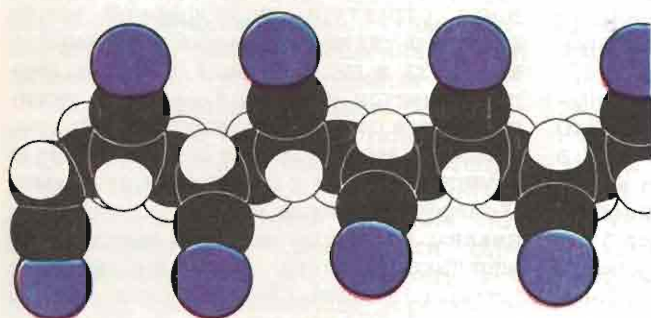
центром разветвления. Образующиеся из таких мономеров полимеры называют *алкидными смолами*; из них получают гибкие пленки и листы, а для вытягивания нитей они не годятся. Алкидные смолы поступают в продажу в виде водных эмульсий *, которые широко применяют для нанесения покрытий, в том числе окрашенных, и для изготовления красок.

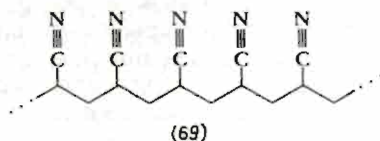
АКРИЛОНИТРИЛ (68) C_3H_3N
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ (69) $[CH(CN)CH_2]_n$





(68)

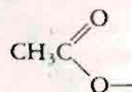




(69)

нити растягивают, увеличивая их длину в несколько раз и при этом одновременно ориентируя молекулы так, что они располагаются одна параллельно другой.

Чистый полиакрилонитрил не окрашивается, поэтому при его полимеризации обычно добавляют небольшие количества других мономеров, в том числе стирола (56), винилхлорида (50) или винилиденхлорида (52). Таким путем получают *модифицированные акриловые волокна*, которые содержат центры, способные связывать красители. Сополимеризация акрилонитрила с винилацетатом – мономером, содержащим группу



приводит к так называемому *акрилану*, в молекулах которого цианидные группировки частично замещены указанными группами.

Наличие атомов хлора в сополи-

Часто человек, сам о том не подозревая, окружает себя цианидными соединениями. Так случается, например, если его одежда изготовлена из *акрилового волокна*, т. е. из полимеров, полученных полимеризацией акрилонитрила. Процесс полимеризации акрилонитрила формально напоминает процесс получения полиэтилена (48), а молекулы полиакрилонитрила представляют собой такие же цепи, что и молекулы полиэтилена, только здесь каждый второй углеродный атом несет цианидную группу. Поступающие в продажу под названием *орлон* полиакрилонитриловые нити получают, растворяя полимер и выдавливая раствор на воздухе через фильеры; при этом растворитель испаряется. Затем

мерах акрилонитрила с винилхлоридом и винилиденхлоридом улучшает их огнестойкость; большинство акриловых волокон, применяемых в ковроткачестве (и, между прочим, для изготовления париков), являются на самом деле сополимерами, содержащими значительное количество хлора (или брома). Огнестойкость – очень сложная характеристика, зависящая от многих факторов, в том числе от температуры воспламенения участков полимерных цепей и от снижения прочности полимера при сильном нагревании, благодаря чему нити ткани могут разорваться раньше, чем успеет распространиться пламя. Кроме того, продукты сгорания могут придать ткани газонепроницаемость и тем самым исключить доступ воздуха. Распространению пламени могут препятствовать и специально введенные в полимер радикалы, прерывающие цепную реакцию горения.

Акриловые полимеры устойчивы к почвенным микроорганизмам и к солнечному свету, поэтому их часто применяют для изготовления предметов, постоянно находящихся на открытом воздухе, в том числе и органического стекла.

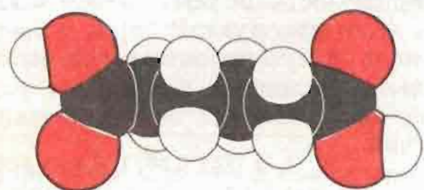
Найлон

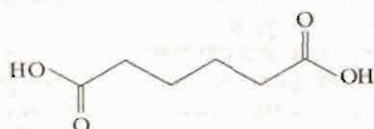
Найлон – первое полностью синтетическое волокно. Технология его производства была разработана в середине 30-х годов в лабораториях фирмы «Дюпон», которая вплоть до сегодняшнего дня выпускает и продает бóльшую часть найлона, производимого во всем мире.

Найлон может служить примером *полиамидов*, т.е. полимеров, напоминающих полиэфиры (67) и отличающихся от последних тем, что в их молекулах химические связи формируются за счет реакции группы $—NH_2$ (а не —OH) и карбоксильной группы. Это на первый взгляд небольшое различие имеет весьма важные последствия. Например, лишний атом водорода группы $—NH_2$, сохраняющийся и после создания амидной связи (в отличие от группы —OH, которая при этерификации отдает свой единственный атом водорода), может участвовать в создании водородных связей *, а водородные связи, как мы уже знаем, придают материалам прочность.

Известно много полиамидов; иногда в их названиях указывают число атомов углерода в молекулах мономеров. Два наиболее важных полиамида, которые захватили львиную долю рынка,– это найлон-6 и найлон-6,6. По ряду причин исторического характера, в частности из-за доступности того или иного сырья, сначала найлон-6,6 выпускали в основном в США, а найлон-6 – в Европе. Если мономер является производным бензола (23), так что молекулы полиамида представляют собой цепи, построенные из шестиугольников бензольных колец и связывающих их амидных связей, то такие полиамиды называют *арамидами* (т.е. ароматическими амидами, или, иными словами, амидами – производными бензола).

АДИПИНОВАЯ КИСЛОТА (70) $C_6H_{10}O_4$

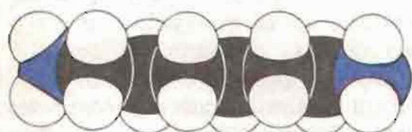




Адипиновая кислота – белое кристаллическое вещество, напоминающее терефталевую кислоту (66) в том отношении, что на каждом конце ее молекулы имеется карбоксильная группа. Поэтому, как и в случае терефталевой кислоты, полимерная цепь, строящаяся с участием адипиновой кислоты, может расти в двух направлениях. Если ее этерифицировать спиртом с двумя группами —OH, например этиленгликолем (65), то образуется полиэфир. Вскоре вы узнаете, как из адипиновой кислоты образуются полиамиды и каким образом ее шесть углеродных атомов связаны с одной из цифр в названии найлон-6,6.

Способности двух карбоксильных групп адипиновой кислоты образовывать водородные связи * как раз достаточно для того, чтобы уравновесить углеводородный характер цепи групп —CH_2—. Поэтому адипиновая кислота обладает небольшой растворимостью в воде. Адипиновую кислоту разрешено использовать в качестве добавки к пищевым продуктам; в частности, ею *подкисляют* безалкогольные напитки. Адипиновая кислота встречается в природных источниках и, например, вносит свой вклад в острый вкус свеклы (*Beta vulgaris*).

ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИН (71) $C_6H_{16}N_2$





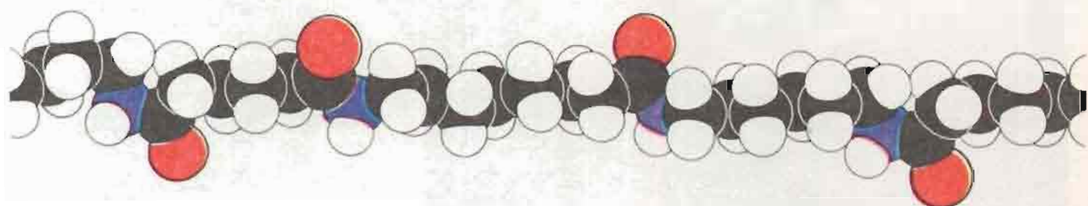
Группы —NH_2 в молекуле гексаметилендиамина называются *аминогруппами*. Аминогруппу * можно рассматривать как азотистый аналог группы —OH; тогда амины в какой-то степени можно считать аналогами спиртов. Однако, как и в других подобных случаях, замена одного атома на другой приводит к очень серьезным последствиям, даже если это родственные атомы. Переход из мира химии кислорода в царство азотистых соединений сопровождается двумя важными изменениями. Во-первых, в группе —NH_2 имеются два атома водорода и только один – в группе —OH. Во-вторых, заряд ядра атома азота чуть меньше заряда ядра кислородного атома и, следовательно (хотя это и не столь очевидно), в атоме азота электроны менее прочно связаны с ядром. Это на первый взгляд несущественное различие имеет, как вы увидите ниже, большие последствия как в отношении свойств найлона, так и в отношении существования жизни на Земле.

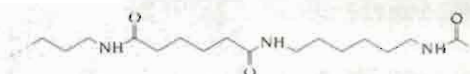
Молекула гексаметилендиамина очень похожа на молекулы некоторых аминов с особенно отвратительным запахом. Прочтите раздел, посвященный путресцину (131), и вы узнаете, насколько мало́ различие между вашей одеждой и некоторыми продуктами разложения трупной ткани.

ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНАДИПАМИД (72)

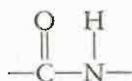


$[CO(CH_2)_4CONH(CH_2)_6NH]_n$





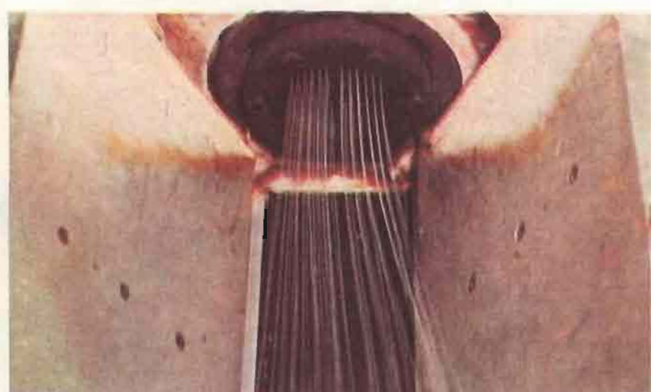
При реакции диамина, например гексаметилендиамина, с дикарбоновой кислотой, например с адипиновой кислотой, образуется полимер. В общем случае взаимодействие таких соединений приводит к *амидам*, т.е. соединениям, в молекуле которых имеется группировка



Эту группировку чаще изображают в более компактной форме —CO—NH—. Как и при синтезе полиэфиров (67), способность этих соединений взаимодействовать друг с другом не ограничивается созданием одной амидной связи, поскольку на концах образовавшейся молекулы остаются две реакционноспособные группы – аминная и карбоксильная. Поэтому рост молекулы может продолжаться за счет реакции с другими молекулами дикарбоновой кислоты и диамина, и цепь может расти почти бесконечно, в результате чего образуются очень длинные молекулы (выше показан лишь один фрагмент цепи).

Одна из технологических проблем, а именно проблема смешивания диамина и кислоты в равных пропорциях, легко может быть решена, если воспользоваться пониженной способностью атома азота связывать свои электроны. Неподеленная электронная пара* атома азота может присоединять ядро атома водорода от кислой карбоксильной группы. Поэтому при смешивании адипиновой кислоты и гексаметилендиамина в отношении около 1:1 образуется двойная соль с группами $—CO_2^-$ и $—NH_3^+$ в качестве аниона и катиона соответственно (такую соль называют гексаметилендиаммонийадипатом, или солью АГ). После этого легко удалить избыток кислоты или амина, причем остается соль, содержащая равное число молекул диамина и кислоты. При нагревании соли группы $—CO_2^-$ кислоты реагируют с группами $—NH_3^+$ соседней молекулы диамина, в результате чего образуется длинная цепь молекулы полиамида. Эту цепь можно представить себе как молекулу полиэтилена (48), в которую через несколько групп $—CH_2—$ включены амидные группы*. Как вы увидите, различия между полиэтиленом и полиамидами обусловлены атомами кислорода, жадно захватывающими электроны, и (в меньшей степени) включенными в цепь атомами азота.

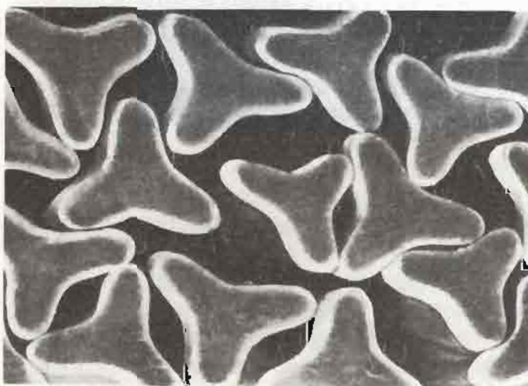
Продуктом полимеризации шестиуглеродного гексаметилендиамина с шестиуглеродной адипиновой кислотой является *найлон-6,6* – один из наиболее важных полиамидов. Его можно



В промышленности найлоновые волокна получают, продавливая полимер через фильеры, напоминающие прядильный орган паука (см. с. 113–114).

извлечь из реакционной камеры и разрезать на куски для последующей формовки, а можно расплавить и из расплава вытянуть нити. Растягивание нитей ориентирует молекулы полиамида параллельно друг другу. Параллельные цепи могут связываться за счет образования водородных связей N—H ··· O между группами NH одной цепи и группами CO другой. Эти водородные связи* придают волокнам большую прочность, а также необходимую эластичность (упругое последействие), поскольку они могут выполнять ту же функцию, что и дисульфидные мостики в вулканизированном каучуке (с. 98), т. е. восстанавливать первоначальную форму волокна после снятия напряжения. Найлоновые чулки обтягивают ноги при ходьбе именно благодаря водородным связям между полимерными молекулами; полиэтиленовые чулки обвисли бы, как мешок.

Найлон-6,6 представляет собой прочный, упругий, устойчивый к истиранию материал с умеренной водостойкостью. Его меньшая по сравнению с углеводородными полимерами, например полиэтиленом (48), водостойкость обусловлена тем, что молекулы воды могут проникнуть внутрь полимера, спрятавшись в амидных группах, с которыми они соединяются водородными связями. Найлон-6,6 обладает удовлетворительными электроизолирующими свойствами при низкой частоте электрического тока, однако при повышении частоты до диапазона радиоволн он заметно уступает полиэтилену. Высокочастотное электрическое поле вызывает колебания групп >C=O и >N—H (отсутствующих в полиэтилене), а вместе с ними и всей полимерной молекулы. Эти колебания, естественно, сопровождаются поглощением энергии, и электрический сигнал ослабляется быстрее, чем в случае полиэтилена. Наличие в молекулах полимера электроноакцепторных (т. е. притягивающих электроны) атомов кислорода и водорода способствует тому, что при трении найлоновая ткань приобретает электрический заряд. Именно таково происхождение слабого электрического



Поперечный разрез волокна найлона-6,6, применяющегося в ковроткачестве (увеличено в 240 раз). Ходить по такому ковру – это значит ходить по синтетическому белку.



Сканирующая электронная микрофотография растянутой упаковочной тесьмы типа «Velcro». Разрыву тесьмы препятствуют найлоновые петли на одной поверхности и крючки – на другой.

удара, который мы иногда ощущаем при ходьбе по найлоновому ковру в сухой атмосфере.

Другие полиамиды получают из мономеров, содержащих иное число углеродных атомов. Как правило, чем длиннее углеродная цепь, тем более водоустойчив полимер. Отчасти это обусловлено тем, что более длинные углеводородные цепи приближают полиамид к парафинам, которые сильнее отталкивают воду.

Как мы отмечали во введении к этому разделу, арамидами называют полиамиды, синтезируемые при участии мономеров – производных бензола [например, терефталевой кислоты (66) вместо адипиновой]. В качестве примера можно указать на прочное, жесткое, практически не поглощающее воду вещество, поступающее в продажу под названием *кевлар*. Под влиянием как водородных связей между амидными группами, так и взаимодействия бензольных колец, которые могут накладываться друг на друга, арамидные цепи в кевларе упакованы очень плотно. Поэтому арамиды представляют собой высококристаллические, очень прочные материалы, применяемые, например, для изготовления корда автомобильных шин и пуленепробиваемых жилетов.

Волосы, шерсть и шелк

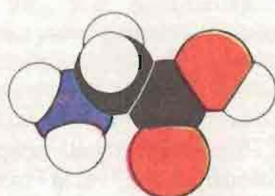
Волосы, шерсть и шелк являются *полипептидами*, т.е. соединениями, молекулы которых построены из повторяющихся звеньев —CO—NH—C—; одно звено может отличаться от другого природой групп, связанных со вторым атомом углерода. Полипептиды можно рассматривать как природный вариант найлона (72). Основное различие между ними заключается в том, что в полипептидах звенья —CO—NH— разделены только одним атомом углерода, а не пятью-шестью, как в молекулах полиамидов. Поскольку, однако, этот атом углерода может нести самые разные заместители, полипептиды несравненно более разнообразны, чем все синтезированные до сих пор полиамиды.

Все *белки** также являются полипептидами; в частности, примерами белков могут служить шерсть и шелк. Белки (или протеины, от греческого слова, означающего «первичный») – основной строительный материал всех живых организмов. К белкам относятся и ферменты* – рабочие элементы любой из множества клеток нашего организма, как и организмов всех других живых существ. В свою очередь белки построены из 20 *аминокислот**. Здесь мы рассмотрим две из них.

Организм человека может синтезировать примерно половину из этих 20 аминокислот, но около восьми аминокислот человек должен получать с пищей – эти аминокислоты называют *незаменимыми*. Поскольку по характеру обмена веществ человек очень близок другим животным, мясо последних может служить удобным источником всех незаменимых аминокислот. Напротив, пути эволюции человека и растений разделились гораздо раньше, поэтому нельзя быть заранее уверенным в том, что в каком-нибудь растении имеются все необходимые нам аминокислоты. В зерновых культурах, например, обычно нет одной аминокислоты – лизина. Там, где мясо является слишком большой роскошью или его употребление запрещено религией, это затруднение можно преодолеть, компенсируя недостаток определенной аминокислоты в одном растении другим растением, содержащим большое количество этой же аминокислоты. В некоторых случаях возможна даже двойная компенсация, поскольку первое растение может быть богато другой аминокислотой, частично или полностью отсутствующей во втором растении. Возможно, этим объясняется специфика некоторых национальных блюд, например типичного для восточных стран сочетания соевых бобов с рисом или характерного для народов Центральной Америки сочетания бобов и кукурузы, или распространенного итальянского блюда – макаронов с сыром.

Некоторые аминокислоты содержат серу. Более того, почти все 150 г этого элемента, содержащиеся в организме взрослого человека, преимущественно входят в состав белков волос, кожи и ногтей. Американские орехи (семена амазонского дерева *Bertholletia excelsa*) особенно богаты такими белками, но автору книги неизвестно, испытывались ли эти орехи в качестве средства от облысения и применялось ли их масло в составе шампуней.

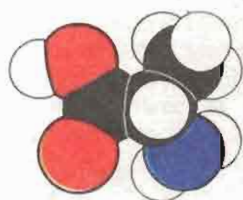
ГЛИЦИН (73) $C_2H_5O_2N$

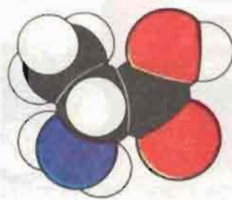


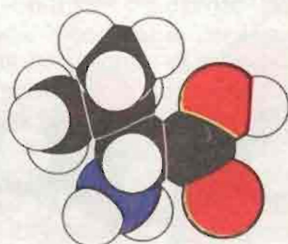
Молекулу глицина можно рассматривать как молекулу уксусной кислоты (32), в которой один из атомов водорода группы $—CH_3$ замещен на *аминогруппу* $—NH_2$. Все белковые аминокислоты построены подобно глицину, т. е. таким образом, что аминогруппа всегда связана с атомом углерода, соседним с карбоксильной группой. Такие соединения называют *α-аминокислотами* (в отличие от β-, γ- и других аминокислот, в которых между аминогруппой и карбоксильной группой располагается все большее и большее число атомов углерода).

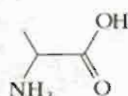
Следовательно, в молекуле глицина карбоксильная группа, которая и обусловливает его кислотные свойства, соседствует с аминогруппой. Именно такое соседство двух реакционноспособных групп делает α-аминокислоты, простейшим представителем которых является глицин, столь важными и универсальными. Глициновые звенья можно соединить в полиамидную цепь; тогда получится *полиглицин* $(—NH—CH_2—CO—)_n$, самый неинтересный из всех белков. Тем не менее, как вы вскоре увидите, этот неинтересный полиглицин представляет собой ту основу, на которой формируется жизнь.

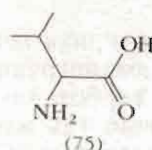
АЛАНИН (74) $C_3H_7O_2N$
ЛЕЙЦИН (75) $C_5H_{11}O_2N$


(74L)


(74D)







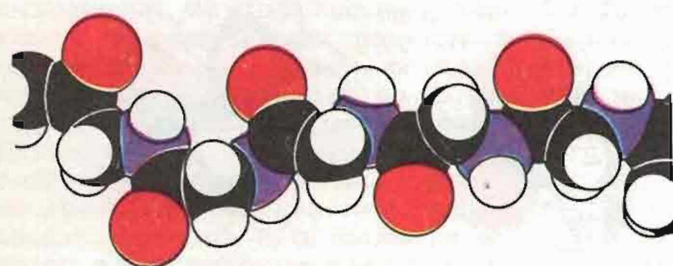
(75)

Возможности для создания разнообразнейших белков резко расширяются, как только в их построение включаются аминокислоты, с углеродным атомом которых связаны различные группы. В простейшем варианте между атомами углерода и водорода глицина можно ввести группу $—CH_2—$; тогда мы придем к молекуле аланина. Аланин является азотистым аналогом молочной кислоты (33); последняя отличается от аланина тем, что вместо аланиновой группы $—NH_2$ у нее имеется группа —OH.

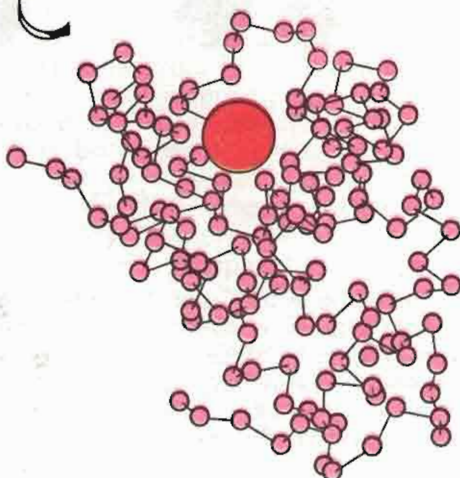
Продолжая процесс включения групп $—CH_2—$ в молекулу глицина, мы придем к молекулам многих других аминокислот, особенно если углеводородному заместителю дать возможность разветвляться. Одной из таких аминокислот является лейцин, боковая цепь которого значительно объемнее и намного более парафиноподобна, чем метильная группа аланина (к вопросу о влиянии парафиноподобных боковых цепей аминокислот на свойства белков мы еще вернемся). В природных источниках обнаружено около 20 различных аминокислот, и все белки нашего организма построены путем связывания этих аминокислот в полипептидные цепи в определенном, характерном только для данного белка порядке.

Интересно, что, хотя каждая аминокислота (за исключением глицина) может существовать в двух формах, в природных источниках обнаружена только одна из этих форм. Двум формам аланина – L-аланину и D-аланину отвечают структуры (74L) и (74D) соответственно. Они отличаются друг от друга, как правая (D) рука от левой (L); иными словами, каждая из форм является зеркальным отражением другой. Это справедливо и по отношению к молочной кислоте (33), однако в отличие от нее все природные аминокислоты на земле, в том числе и те, из которых построены белки, имеют только *левую* (L) *форму*. Следовательно, земные формы жизни в основе своей являются левосторонними. Причина этого феномена неизвестна; впрочем, высказывались предположения, что каким-то образом он связан с аналогичной асимметрией свойств элементарных частиц.

ПОЛИПЕПТИДЫ (76)



Полипептидная цепь создается при реакциях аминогрупп одних аминокислот с карбоксильными группами других – точно так же, как и при синтезе полиамидов (72). Поскольку, однако, в синтезе полипептидов участвуют 20 различных аминокислот, разнообразие теоретически возможных полипептидов практически неисчерпаемо. На рисунке ниже изображена одна из четырех цепей, которые образуют молекулу *гемоглобина* – белка, ответственного за перенос кислорода в кровь. Молекула кислорода обратимо связывается с атомом железа, находящимся в центре молекулы белка (если только это место уже не занято молекулой монооксида углерода, содержащегося в табачном дыме, или цианидным ионом, что возможно в некоторых случаях отравления). Порядок соединения аминокислот в белковой цепи в конечном счете определяется генетическим материалом ДНК, хранящимся в ядрах клеток.



Модель молекулы одной из четырех полипептидных цепей белка гемоглобина. В центре каждой причудливо изогнутой и сложенной цепи находится атом железа (вспомните фотографию поросят на с. 28).

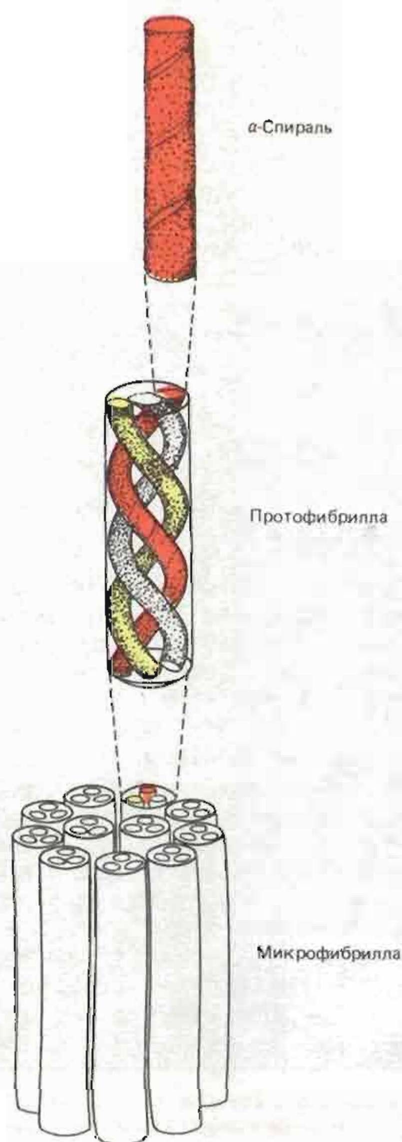
α-КЕРАТИН (77)

Волосы и *шерсть* состоят из α-кератина. Полипептидная цепь этого белка построена в основном из глицина, лейцина, а также из пяти-шести других, не менее важных аминокислот. Многие из этих аминокислот имеют объемные боковые группы (например, лейцин), а другие содержат атомы серы.

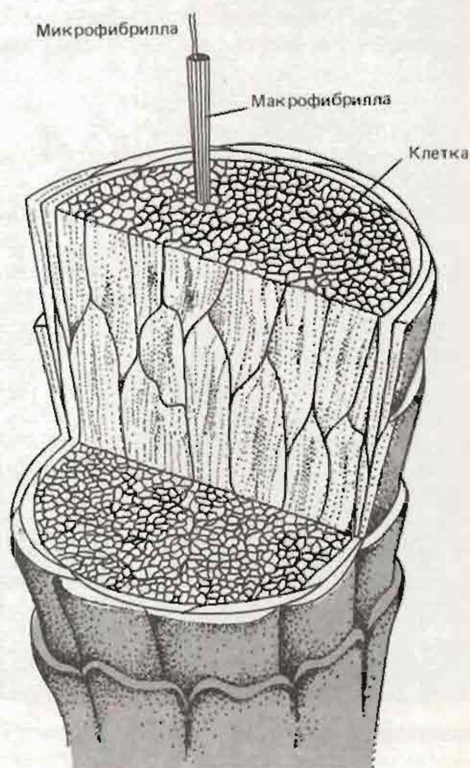
Полипептидная цепь α-кератина складывается в особую структуру, так называемую *α-спираль* (правую); спиральная структура стабилизируется водородными связями между различными аминокислотными звеньями. Три такие правые спирали скручиваются в левую спираль, в которой они удерживаются другими водородными связями, а частично также дисульфидными мостиками. Последние образуются между аминокислотами, содержащими атомы серы, и напоминают аналогичные мостики в вулканизированном каучуке (с. 98). Девять таких левых спиралей располагаются вокруг двух таких же спиралей; таким путем из 11 левых спиралей (каждая из кото-

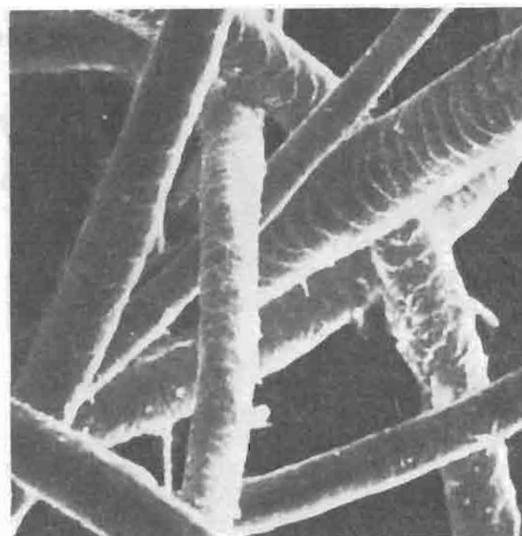
рых состоит из трех α-спиралей) создается так называемая *микрофибрилла*. Сотни таких микрофибрилл, включенных в аморфную белковую матрицу, образуют *макрофибриллу*, а сочетание многих макрофибрилл дает клетку волоса. Наконец, *нить* волоса состоит из множества таких клеток.

Эластичность нитей шерсти и волос обусловлена способностью такой высокоспирализованной структуры раскручиваться вплоть до нарушения даже α-спиральных участков, сопровождающегося разрывом стабилизирующих их водородных связей. После снятия напряжения первоначальная форма нитей восстанавливается, поскольку под действием механических сил дисульфидные мостики не разрываются (точно так же, как и в вулканизированном каучуке) и способствуют регенерации спиральной структуры



Волос можно последовательно расщепить на более тонкие волокна, макрофибриллы, микрофибриллы и, наконец, на молекулы кератина.





Волокна шерсти. Благодаря чешуйкам возможно образование войлока (фетра), поскольку при трении они связывают волокна в плотный клубок.

полипептида. Если вы хотите, чтобы ваша завивка сохранялась достаточно долго, то ваш парикмахер применит другой способ обработки, при котором дисульфидные мостики волос сначала разрывают, волосы растягивают, а затем мостики восстанавливают в ином порядке в соответствии с требованиями моды.

Ногти, когти и копыта животных также состоят из кератина, только этот кератин в большей степени связан поперечными дисульфидными мостиками и поэтому менее эластичен. (Такой кератин отличается от кератина волос так же, как высоковулканизированный эбонит от обычной резины.)

Цвет черных, каштановых и светлых волос связан с изменением концентрации одного и того же пигмента – *меланина* (142). Напротив, рыжие волосы, подобно крови или ржавчине, окрашены железосодержащим пигментом (трихозидерином). Обесцвечивание волос обычно представляет собой реакцию с соответствующими пигментами; в качестве реагента для этой цели почти всегда применяют разбавленные растворы пероксида водорода (14), окисляющего молекулы пигментов. Побочный эффект обесцвечивания с помощью пероксида водорода заключается в образовании дополнительных дисульфидных мостиков (путем отщепления атомов водорода от групп —SH, так что остающиеся атомы —S связываются друг с другом). Такая усиленная «вулканизация» повышает хрупкость и ломкость волос. Желающие казаться более молодыми, чем они есть на самом деле, могут окрасить седые волосы в черный цвет препаратами на основе тетраацетата свинца. И в этом случае чудеса косметики не обходятся без участия серы, так как ионы свинца, соединяясь с атомами серы аминокислот, образуют черный сульфид свинца. Аналогичный процесс почернения гораздо менее желателен, если речь идет о потемнении белой краски, содержащей свинец, в промышленных районах, где воздух загрязнен сернистыми соединениями (с. 40).

Блеск волос обусловлен их способностью отражать свет. Некоторые щелочные шампуни и другие средства для ухода за волосами отщепляют ионы водорода от молекул кератина и тем самым изменяют распределение электрических зарядов. В результате как молекулы кератина, так и микрофибриллы волос образуют более плотные спирали, что приводит к повышению отражательной способности волос и, следовательно, к их более интенсивному блеску. В состав других косметических средств входят ионные вещества (органические азотистые соединения), присоединяющиеся к фибриллам и придающие им определенный электрический заряд. Если после такой обработки один волос сблизится с другим, то их оттолкнут электростатические силы; поскольку обработанные волосы не могут слипаться, таким путем можно сделать очень пышную прическу.

β-КЕРАТИН (78)

Шелк представляет собой затвердевшую жидкость, выделяемую некоторыми насекомыми и паукообразными; больше других ценится шелк гусениц тутового шелкопряда (*Bombyx mori*) – бабочек семейства настоящих шелкопрядов. *Дикий шелк* – это выделения гусениц китайского дубового шелкопряда (*Antheraea pernyi*), который не может питаться листьями тутового дерева и потому не одомашнивается.

Шелк, или β-кератин, является полипептидом, построенным главным образом из глицина и аланина (а в меньшей степени и из других аминокислот, в первую очередь серина и тирозина). Большинство этих аминокислот лишены объемных боковых групп, характерных для аминокислот полипептидов шерсти. Частично по этой причине молекулы β-кератина не группируются в спиральную структуру, а образуют особую, весьма устойчивую структуру типа листа, причем глициновые звенья появляются только на одной стороне листа. Такие листы накладываются друг на друга.

Вы можете ощутить эту плоскую структуру, прикоснувшись к гладкой поверхности шелка. Шелк менее эластичен, чем шерсть: его полипептидные цепи уже почти полностью растянуты (подобно растянутым нитям найлона). Он очень гибок, так как листы связаны друг с другом довольно слабо и один лист сравнительно легко может скользить по другому.



Шелком является и вещество, выделяемое паукообразными. На этой фотографии запечатлена шелковая паутина, сотканная пауком.




Паутинные бородавки паука. Две левые бородавки на левой фотографии изображены при большем увеличении на правой фотографии; здесь видны образующиеся шелковые нити.

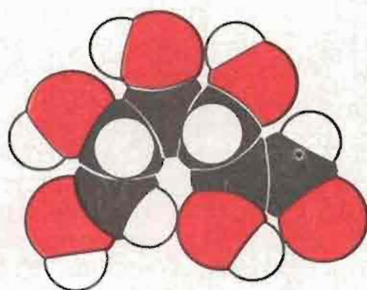
Шелк построен из аминокислот, соединенных в полипептидные цепи. Эти цепи соединены водородными связями и располагаются в виде больших, почти плоских, слегка складчатых листов.

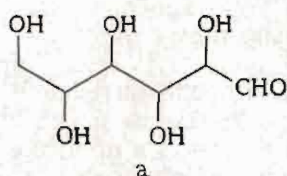
Сахар, крахмал и целлюлоза

На первый взгляд может показаться, что между сахаром, крахмалом и целлюлозой, с одной стороны, и найлоном и шерстью, с другой – очень мало общего. Все эти вещества, однако, имеют непосредственное отношение к теме данной главы, в которой мы узнали, насколько разнообразные и

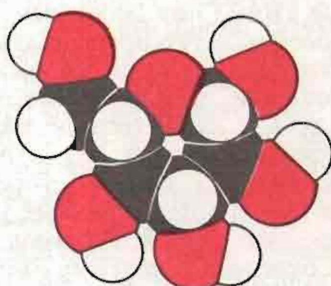
сложные соединения могут быть построены из довольно простых повторяющихся звеньев. Подобно белкам, крахмал и целлюлоза представляют собой природные полимеры; в их молекулах повторяется звено *глюкозы* или близкого мономера. Пищевой *крахмал* и несъедобная *целлюлоза* (наиболее широко распространенное органическое вещество на земле) могут служить примерами *углеводов*, т.е. веществ с молекулярной формулой $(CH_2O)_n$; отсюда можно было бы сделать (неправильный) вывод о том, что эти вещества построены из углерода и воды. Природа настолько уверенно и искусно использует свои возможности и возможности естественных материалов, что в виде *древесины* ею уже давно был создан целлюлозный аналог пенополистирола.

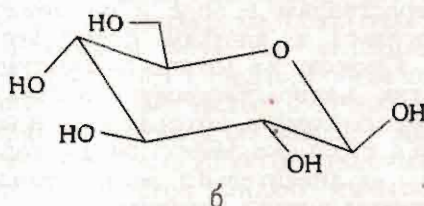
ГЛЮКОЗА (79) $C_6H_{12}O_6$





а





б

Молекула глюкозы существует в основном в двух формах. В одной (79а) – это цепочка из шести углеродных атомов, пять из которых несут группы —OH, а шестой связан двойной связью с атомом кислорода, так что цепочку завершает группа —CHO. В другой форме (79б) такая же цепочка атомов изогнулась и группа —CHO прореагировала с группой —OH вблизи противоположного конца молекулы; в результате получилось шестичленное кольцо, построенное из пяти атомов углерода и одного атома кислорода. Раствор глюкозы фактически представляет собой совокупность постоянно изгибающихся, скручивающихся и взаимопревращающихся линейных, шестичленных циклических и пятичленных циклических [типа показанной для фруктозы (80)] молекул.

Некоторые свойства глюкозы нетрудно предугадать, изучив особенности строения ее молекулы. Так, атомы кислорода придают ей свойства, противоположные свойствам соответствующего углеводорода *гексана*, в котором каждый из шести атомов углерода несет только атомы водорода [как в молекуле октана (20)]. Мно-

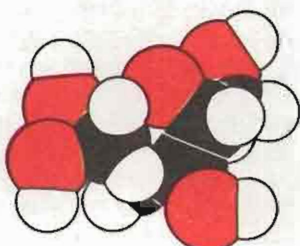
гочисленные атомы кислорода придают глюкозе растворимость в воде, поскольку кислородные атомы могут образовывать прочные водородные связи* с молекулами воды. Обратите особое внимание на шестичленный цикл (79б), в котором все группы —OH расположены по периметру кольца подобно зубьям шестеренки; такое расположение гидроксильных групп позволяет молекулам воды образовывать с ними прочные водородные связи. Поэтому молекулы глюкозы легко переходят в раствор.

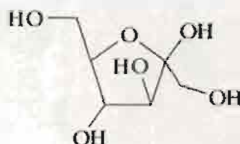
Как топливо глюкоза в какой-то мере напоминает гексан, потому что ее углеродные атомы под действием кислорода способны легко превращаться в диоксид углерода (4). В то же время в этом отношении между гексаном и глюкозой есть и существенное различие: в молекуле гексана нет атомов кислорода, поэтому при его горении образуется много новых прочных углерод-кислородных связей. Глюкоза уже частично окислена, поэтому новых углерод-кислородных связей при ее горении создается меньше. Однако гексан нерастворим в воде и не может переноситься к клеткам с потоком крови. Глюкозу же можно рассматривать как водорастворимую цепочку углеродных атомов, которая хотя и не является столь же эффективным топливом, но значительно легче транспортируется внутри организма.

Глюкозу иногда называют также *декстрозой* (поскольку растворы глюкозы вращают плоскость поляризованного света* вправо). Она содержится в спелых фруктах, в цветочном нектаре, в листьях и соках растений и в крови; поэтому ее называют также *крахмальным сахаром*, *виноградным сахаром*, *кукурузным сахаром* и *сахаром, содержащимся в крови*. Глюкоза является первичным топливом для биологических клеток, поэтому более сложные сахара и крахмалы в организме прежде всего превращаются в глюкозу. Как только образовавшаяся таким путем глюкоза перешла в раствор, она в тот же момент может стать источником энергии для любого метаболического процесса. Более близкие углеводородам жиры, хранящиеся в жировой ткани (у тучных людей), могут быть мобилизованы организмом значительно медленнее, поскольку сначала их надо перевести в растворенное состояние, а затем транспортировать к месту использования.

Глюкоза настолько хорошо растворяется в воде, что при упаривании ее растворов она прочно связывает часть воды, образуя *сироп*. *Кукурузный сироп* представляет собой продукт частичного разложения кукурузного крахмала (83) и содержит глюкозу и короткоцепочечные молекулы, построенные из нескольких остатков глюкозы. Этот сироп образуется при действии ферментов бактерии *Aspergillus oryzae*, расщепляющих молекулы крахмала; его высокая вязкость обусловлена спутыванием короткоцепочечных молекул и их связыванием с окружающими молекулами воды. (*A. oryzae* применяется также для предварительной обработки рисового крахмала перед его сбраживанием в этанол в процессе получения японской водки – *сакэ*.) Способность глюкозы образовывать устойчивые сиропы используется также в кондитерской промышленности, точнее, в производстве карамелей и леденцов; гигроскопичная глюкоза (и сахароза) затрудняет испарение остаточной воды и тем самым стабилизирует стекловидную массу, которая представляет собой раствор сахаров с добавками вкусовых веществ и красителей.

ФРУКТОЗА (80) $C_6H_{12}O_6$





Фруктоза – еще один сахар, молекулы которого, как и молекулы глюкозы, содержат цепочку из шести углеродных атомов. В линейной форме фруктоза отличается от глюкозы положением атома кислорода, связанного с атомом углерода двойной связью; в молекуле фруктозы он присоединен к предпоследнему атому углерода цепи. Как и глюкоза, фруктоза образует шести- и пятичленные циклические структуры (выше изображена пятичленная циклическая структура).

Фруктозу называют также *левулозой* и *фруктовым сахаром*. Первое название указывает на ее поведение в поляризованном свете*; в этом отношении фруктоза противоположна глюкозе (декстрозе) и вращает плоскость поляризации влево. Название «фруктовый сахар» связано с тем, что фруктоза часто встречается во фруктах и других частях растений. Фруктоза является основным сахаром *меда*, поскольку нектар (жидкость, выделяемая растениями, обычно их цветками, возможно, для регулирования внутриклеточного осмотического давления*, а также для привлечения насекомых) содержит этот сахар в большом количестве.

Применение фруктозы обусловлено двумя ее свойствами: она примерно на 50% слаще сахарозы (81) и лучше растворяется в воде, чем глюкоза и сахароза. Благодаря первому свойству фруктоза используется в составе низкокалорийных пищевых продуктов, так как столь же сладкий продукт на основе фруктозы содержит меньше углеводов. В зависимости от ее цены фруктоза может оказаться и экономически более выгодной. Большей растворимостью фруктозы, возможно, объясняется тот факт, что в нектаре сахароза превращается во фруктозу, поскольку в этом случае может быть достигнута бóльшая концентрация углеводов в единице объема воды. Высокая растворимость фруктозы обусловливает также большую мягкость *бастры* (неочищенного сахара) по сравнению с чистой белой кристаллической сахарозой; бастра состоит из кристаллов сахарозы, покрытых слоем глюкозы и фруктозы, которые концентрируются в мелассе после отделения большей части сахарозы многократной кристаллизацией. Высокая растворимость фруктозы подсказывает также простой способ изготовления шоколадных конфет с мягкой начинкой; если в почти твердую начинку из сахарозы ввести ферменты (получаемые из дрожжей), которые способны превращать сахарозу в глюкозу и фруктозу, то по мере образования фруктозы она будет растворяться в небольшом количестве остаточной воды и тем самым смягчать начинку. Поскольку фруктоза удерживает воду лучше, чем сахароза, ее применяют также для предотвращения кристаллизации (засахаривания) джемов и конфет.

В промышленном масштабе фруктозу получают из глюкозы, содержащейся в кукурузном сиропе, с по-

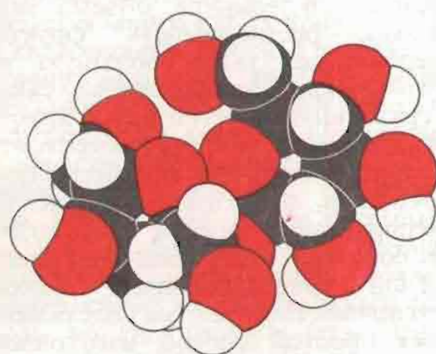


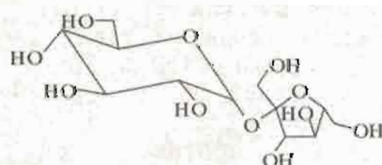
Сперматозоиды, например изображенные здесь сперматозоиды, окружающие яйцеклетку морского ежа, получают энергию за счет содержащейся в сперме фруктозы.

мощью ферментов (из *Streptomyces*), способных специфично перегруппировывать атомы в молекуле глюкозы так, что образуется слегка отличающаяся от нее молекула фруктозы. Этот процесс, позволяющий получать более сладкое вещество из менее сладкого, выгоден и с экономической точки зрения, поскольку исходным веществом здесь является легкодоступное сырье.

Фруктоза является также тем сахаром, который обеспечивает энергией движение сперматозоидов. Фруктоза синтезируется в семенных пузырьках мужчин, транспортируется в сперму и используется сперматозоидом для своего недолгого, но очень важного путешествия.

САХАРОЗА (81) $C_{12}H_{22}O_{11}$





Сахароза может служить примером *дисахаридов*, т. е. соединений, молекулы которых построены из двух связанных сахаров, подобных глюкозе или фруктозе (их называют *моносахаридами*). В молекуле сахарозы одним из звеньев является шестичленное кольцо глюкозы (79б), а другим – пятичленное кольцо фруктозы (80). Эти два звена соединены химической связью (поэтому сахароза – не смесь веществ, а определенное химическое соединение), создаваемой между теми же центрами, в которых молекулы глюкозы и фруктозы разрываются при образовании линейных форм. Эта связь закрепляет двухкольцевую структуру молекулы сахарозы и в растворе последняя уже не может самопроизвольно превращаться в линейную молекулу.

Обычный сахар – это и есть сахароза, одно из самых чистых веществ, встречающихся нам в повседневной жизни. Сахароза содержится в большинстве растений, но особенно много ее в сахарном тростнике (гибриды *Saccharum officinarum*) и в сахарной свекле (*Beta vulgaris*), из которых ее извлекают путем измельчения, выщелачивания и очистки. Преимуществом



Стебель сахарного тростника (*Saccharum officinarum*) – основной источник сахара.

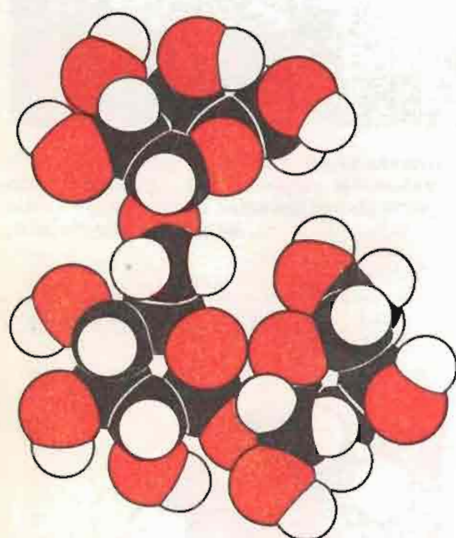
свеклы является наличие очень длинных корней, способных извлекать питательные вещества с довольно большой глубины и тем самым обеспечивать их циркуляцию. *Кленовый сироп* – сконцентрированный сок клена (*Acer*, особенно сахарного клена, *A. saccharum*) – представляет собой раствор сахаров, в котором преобладает сахароза (около 65%), а в небольших количествах содержатся также глюкоза и фруктоза. Сок собирают из отверстий, просверленных в стволе дерева ранней весной; его вытесняет диоксид углерода, образующийся в результате ряда процессов метаболизма и выделяющийся из раствора, когда дерево прогревается на весеннем солнце. (В подавляющем большинстве случаев газы лучше растворяются в воде на холоду, потому что энергично двигающиеся молекулы воды эффективно выталкивают молекулы газа из раствора.) Коричневый цвет кленового сиропа обусловлен продуктами взаимодействия между различными сахарами и аминокислотами (73), также присутствующими в смеси.

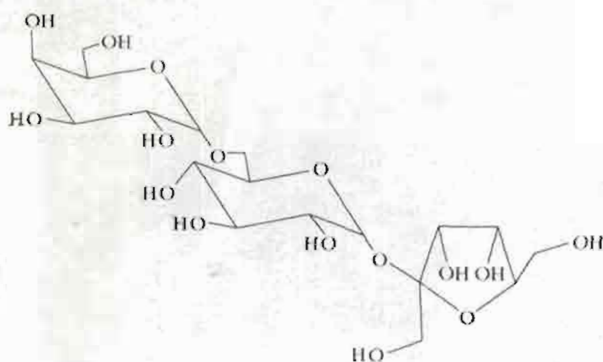
Если к раствору сахарозы добавить фермент *инвертазу*, то ее молекулы расщепляются и образуется раствор, называемый *инвертным сахаром* и содержащий равные количества глюкозы и фруктозы. (Это название отражает влияние раствора сахара на поляризованный свет *: сахароза вращает плоскость поляризованного света в одном направлении, а инвертный сахар – в другом.) Инвертный сахар слаще, чем исходная сахароза, потому что в нем имеется фруктоза.

При нагревании сахара происходит ряд сложных реакций разложения. В каждой молекуле сахарозы уже имеется много атомов кислорода (так что в каком-то смысле эту молекулу можно

считать уже частично сгоревшей), а нагревание способствует их перегруппировкам. Молекулы сахарозы расщепляются, а самые маленькие из продуктов расщепления [в том числе акролеин (102)] или сразу же улетучиваются, или растворяются и остаются в твердой смеси сложного состава, называемой *карамелью*, внося свой вклад в ее вкусовые качества.

РАФИНОЗА (82) $C_{18}H_{32}O_{16}$





На примере рафинозы мы впервые сталкиваемся с *олигосахаридами* – сахарами, молекулы которых построены из нескольких подобных глюкозе звеньев. Молекула рафинозы состоит из фруктозного кольца (на рисунке оно изображено справа), глюкозного кольца и шестичленного кольца сахара, называемого *галактозой* (этот сахар содержится также в молоке).

Под действием ферментов* сахароза в организме человека расщепляется до составляющих ее моносахаридов. Рафиноза же, содержащаяся в горохе и бобах, нашим ферментам «не по зубам» и поэтому попадает в толстую кишку в неизменном виде. Там на рафинозу нападает голодная кишечная флора (включая бактерии *Escherichia coli*). Микроорганизмы кишечника расщепляют рафинозу; в этом процессе в довольно больших количествах образуются газы – обычно водород, диоксид углерода (4) и метан (16) – в отношениях, которые зависят от организма человека. По этой причине блюда из бобов и гороха могут вызывать известные неудобства в обществе.

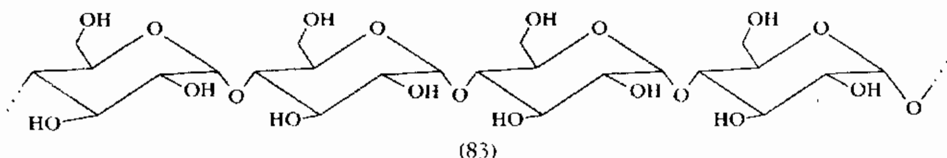
Многие люди, в организме которых по генетическим причинам отсутствует фермент *лактаза*, не могут переваривать даже некоторые дисахариды. Этот фермент расщепляет дисахарид *лактозу*, в больших количествах содержащуюся в молоке. Более того, в организме взрослого человека наличие этого фермента является скорее исключением, чем правилом, причем фермент типичен в первую очередь для коренных жителей Северной Европы и их потомков. Возможно, что способность синтезировать лактазу возникла в связи с необходимостью утилизации кальция и с посветлением кожи, что в



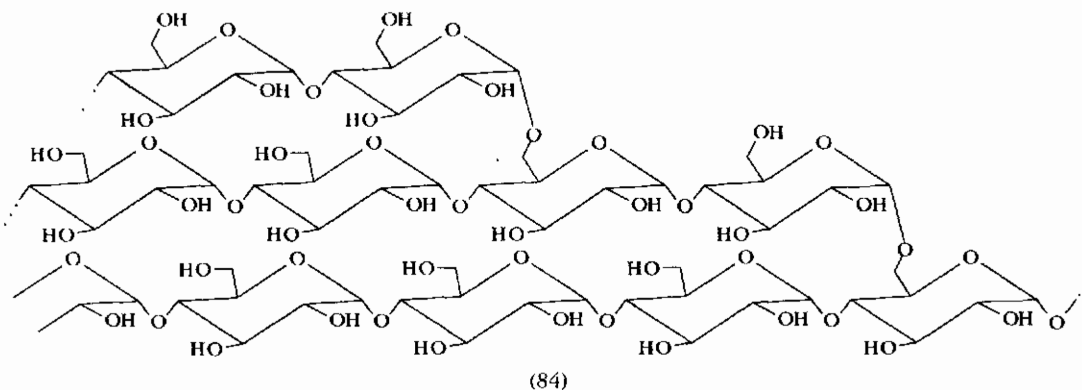
Наш кишечник изобилует бактериями *Escherichia coli*; одна из них показана на этой фотографии. Они расщепляют пищевые продукты, которые организм человека переварить не может, и синтезируют аминокислоты и витамины, в частности витамин K, участвующий в свертывании крови. Если же эти бактерии проникнут в кровь, то они могут вызвать заражение мочевого тракта и септицемию (заражение крови).

свою очередь привело к усилению процессов образования витамина D у людей, живущих в регионах с недостатком солнечного света. (Витамин D_3, или холекальциферол, является предшественником вещества, транспортирующего ионы* кальция и фосфатные ионы через клеточные мембраны и участвующего в построении скелета человека; его дефицит приводит к *рахиту*.) «Аномальный» житель Северной Европы может без всяких неприятных последствий пить молоко и после того, как его отняли от материнской груди. Напротив, для «нормальных» уроженцев Африки и стран Востока потребление молока – это не что иное, как подача дополнительной пищи бактериям, живущим в толстой кишке; поэтому после приема молока они страдают от расстройства пищеварения, которое часто представляет собой просто боли, вызванные повышением давления в толстой кишке. Сыр и йогурт легко переваривают почти все люди, потому что в процессе их приготовления бактерии разрушают большую часть содержавшейся в исходном молоке лактозы.

АМИЛОЗА (83)
АМИЛОПЕКТИН (84)



(83)



(84)

Теперь вы увидите чудо, которое творит природа путем очень тонкого манипулирования своими скудными ресурсами. Вы узнаете, как необыкновенно экономно и элегантно можно построить основные компоненты живого организма посредством почти бесконечного повторения звеньев глюкозы (79) и как искусно, одним генетически регулируемым поворотом химической связи, можно превратить питательное вещество в структурный элемент клетки. Вы увидите, какие возможности открывает даже небольшое изменение молекулярной структуры (и, следовательно, бесконечное повторение такого изменения, ибо такова природа жизни).

Крахмал может служить примером *полисахаридов*, т.е. соединений, молекулы которых построены из множества звеньев глюкозы или родственного моносахарида, связанных в полимерную цепь. Организм человека легко усваивает крахмал; в составе зерновых культур и картофеля он потребляется в огромных количествах во всех странах мира. Очень много крахмала в зернах хлебных злаков (75% массы пшеничной муки приходится на крахмал), где он необходим как компактный источник энергии для зародышей растений. Первая стадия переваривания крахмала сводится к расщеплению полимерной цепи на молекулы глюкозы, которые затем окисляются в клетках, чтобы обеспечить энергией рост, движение и мышление.

Крахмал состоит из двух вариантов полиглюкозы — *амилозы* и *амилопектина*. В большинстве растений основным компонентом крахмала является амилопектин; например, в пшеничной муке на долю амилопектина приходится около трех четвертей массы крахмала. Амилоза состоит из длинных цепей полиглюкозы с относительно небольшой степенью разветвления. Амилопектин также построен из полиглюкозных цепей, но в этом случае глюкозные звенья регулярно образуют и связи другого типа, которые служат началом разветвления цепи. В результате молекулярная структура амилозы, как показано на рисунке, становится похожей на разветвленное дерево. Обычно молекулы амилопектина содержат значительно больше звеньев глюкозы, чем молекулы амилозы. Амилопектин и амилозу можно рассматривать как решение проблемы хранения высокорастворимой глюкозы в качестве источника энергии, найденное самой природой. Это решение сводится к соединению множества звеньев глюкозы химическими связями, так что они связываются достаточно прочно и в то же время легко могут быть отщеплены ферментами, как только возникнет потребность в источнике энергии.

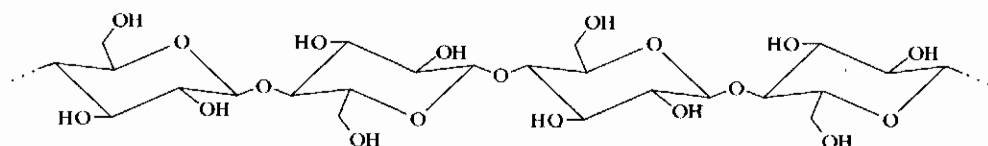
Одной из причин применения крахмалов в кулинарии в конечном счете является их способность образовывать водородные связи с молекулами воды. В естественном состоянии молекулы крахмала прочно связаны друг с другом теми же водородными связями* и плотно упакованы в небольшие гранулы, окруженные почти непроницаемой для воды оболочкой. Когда суспензию крахмала в воде нагревают, вода проникает в гранулы и при температуре около 65°C межмолекулярные водородные связи разрываются; тогда молекулы воды облепляют каждую молекулу крахмала, соединяясь водородными связями с его бесчисленными группами —OH. В результате крахмал резко набухает (когда молекулы воды проникают в гранулу), а взаимодействие молекул крахмала друг с другом и с водой приводит к столь же резкому повышению вязкости. Другими словами, крахмал придает водным растворам, в том числе подливкам и соусам, необходимую густоту. При стоянии происходит обратный процесс, называемый *ретроградацией*; в этом процессе амилозные цепи выталкивают молекулы воды, связываются друг с другом и частично кристаллизуются.

Крахмал зерновых культур играет

большую роль в хлебопечении. При замешивании теста гранулы крахмала муки разрушаются и присутствующие в гранулах ферменты расщепляют часть полимера до простых сахаров. Последние сбраживаются дрожжами (обычно пекарскими дрожжами *Saccharomyces cerevisiae*); в этом процессе образуются спирт, придающий тесту определенные вкусовые качества, и диоксид углерода, благодаря которому тесто заквашивается. Черствение хлеба – это одна из форм процесса ретроградации. Мякиш хлеба черствеет и хлеб становится жестким по мере соединения и кристаллизации амилозных цепей и линейных амилозоподобных участков молекул амилопектина.

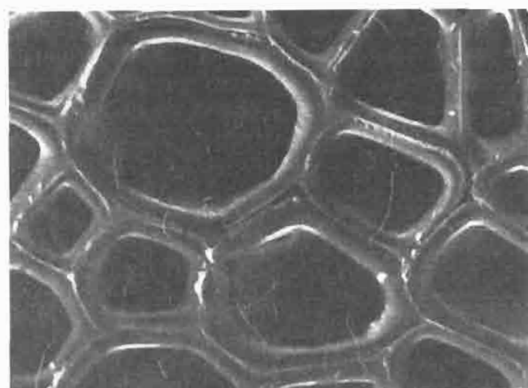
Животные хранят глюкозу не в виде крахмала, а в виде очень близкого по структуре амилопектину вещества, называемого *гликогеном*; в небольших количествах гликоген содержится в мышцах и в печени. Запасы гликогена утилизируются при недостатке кислорода в организме по анаэробному (без участия кислорода) механизму. Необходимость в использовании гликогена возникает, например, при больших физических нагрузках (в частности, у спортсменов); гликоген утилизируется также при полном отсутствии кислорода, наступающем после смерти; и в том, и в другом случае продуктом метаболизма гликогена является молочная кислота (33). У спортсменов обусловленное молочной кислотой повышение кислотности может привести к судороге. После смерти сначала прекращается работа ферментов, переваривающих гликоген, затем останавливается процесс переноса ионов кальция, что приводит к своего рода вечной судороге, т. е. к *трупному окоченению*, при котором мышцы закрепляются в том состоянии, в каком они находились в момент смерти. Если непосредственно перед забоем животное спокойно, то гликоген расходуется в меньшей степени. В таком случае повышается концентрация молочной кислоты и ее слабый консервирующий эффект увеличивает допустимый срок хранения мяса.

ЦЕЛЛЮЛОЗА (85)



Молекулы целлюлозы построены из тех же мономерных звеньев, что и молекулы крахмала, но связь между соседними звеньями в этих полимерах создается различными способами. В результате специфичного связывания мономерных звеньев молекулы целлюлозы представляют собой длинные, плоские, похожие на ленту цепи, структура которых стабилизирована водородными связями* между соседними звеньями. Отдельные такие цепи также соединяются друг с другом водородными связями, в результате чего образуется прочный твердый материал. Здесь природа блестяще реализует небольшое различие между структурами клеточного топлива – крахмала и строительного материала для клеток – целлюлозы, сводящееся к простому повороту одной связи.

Хотя целлюлоза, как и крахмал, является полисахаридом, организм человека не может усваивать целлюлозу. Жвачные животные, имеющие несколько желудков, способны перевари-



Поперечный разрез волокна древесины осины (увеличено в 1760 раз). Такая структура с тонкими целлюлозными стенками и большими пустотами типична для волокон молодых деревьев. Пространство между отдельными волокнами заполнено лигнином, играющим роль связующего вещества.

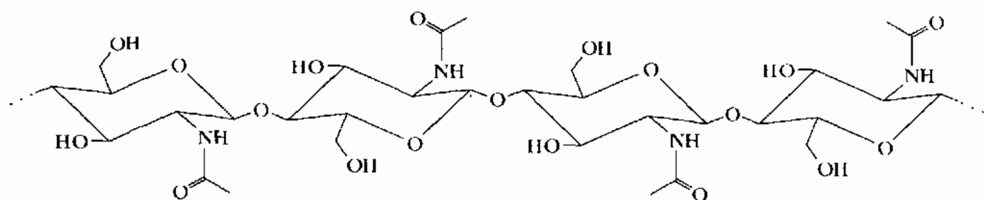
Оболочники (*Tunicata*) - одни из немногих животных, синтезирующих целлюлозу. Наружная стенка оболочника построена из *туницина*, особой формы целлюлозы. Некоторые оболочники (асцидии, *Ciona intestinalis*), защищаясь от врагов, выбрасывают струю азотной кислоты.

вать траву, но даже им приходится полагаться на помощь со стороны населяющих их кишечник особых грибов и других микроорганизмов, которые могут расщеплять полиглюкозные цепи и превращать глюкозу в бутановую кислоту (39) и другие соединения. У кроликов только один желудок; тем не менее эти зверьки изобрели физиологически экономичный, но для человека социально неприемлемый способ многократного переваривания, заключающийся в поедании части собственных экскрементов.

В природе молекулы целлюлозы всегда включены в матрицу *лигноцеллюлозы* – аморфной смеси *гемицеллюлозы* (полисахарида, построенного из звеньев различных моносахаридов и имеющего очень разветвленную структуру) и *лигнина* (сшитого поперечными связями полимера ароматических соединений*). В бумажной промышленности и в производстве целлюлозного волокна лигноцеллюлозу необходимо отделять. В случае хлопка природа почти полностью освободила целлюлозное волокно от лигноцеллюлозы; действительно, хлопковое волокно покрыто лишь очень тонким слоем этого материала. Древесина, однако, содержит очень много лигноцеллюлозы, поэтому древесная пульпа нуждается в тщательной обработке. Лигноцеллюлозой обусловлена темная окраска бумажной пульпы, поэтому последнюю необходимо отбеливать прежде, чем она поступит на дальнейшую переработку. Простейший метод отбеливания пульпы, которая предназначена для изготовления газетной бумаги, включает восстановление* (процесс, обратный окислению) соединений, обусловливающих окраску. Именно с этим связано быстрое пожелтение газетной бумаги на свету и на воздухе; кислород воздуха вновь окисляет восстановленные пигменты, тем самым сводя на нет результаты отбеливания восстановлением.

Очищенную древесную целлюлозу можно превратить в волокна, если разрушить большинство межцепочечных водородных связей. Один из способов решения этой задачи заключается в превращении групп —OH в ацетатные группы (—O—CO—CH_3) путем этерификации уксусной кислотой (32). В этой реакции отщепляются атомы водорода, участвовавшие в образовании водородных связей, и каждая полимерная цепь как бы изолируется от других цепей. Полученное вещество называют *ацетилцеллюлозой* и применяют для изготовления тканей и фотографических пленок. В молекулу целлюлозы можно ввести не только ацетатные, но и многие другие группы; *целлофан* – это очищенная целлюлозная пленка, которую получают, отщепляя от производных целлюлозы такие группы. Когда вы пытаетесь разорвать лист целлофана, вы ощущаете сопротивление водородных связей.

ХИТИН (86)



Искусство природы, экономично и элегантно работающей с ограниченными ресурсами, можно продемонстрировать на примере *хитина* – структурного материала гибких внутренних частей наружных скелетов членистоно-



Крылья насекомых и гибкие внутренние части их наружных скелетов построены из хитина.

гих, в том числе скорпионов и крабов. Хитин содержится также в изумительных по окраске тонких пластинках, которые мы называем крыльями насекомых. Хитин по своей структуре близок целлюлозе и отличается от нее тем, что в нем в каждом звене глюкозы одна группа —OH заменена на группу —$NHCOCH_3$. Азот и сахар хитина могут служить важными питательными веществами, и некоторые только что появившиеся на свет насекомые не принимаются сразу за охоту, а поедают свои сброшенные наружные скелеты.

Клеточные стенки грибов также построены из хитина, а не из целлюлозы. Преимуществом таких стенок, возможно, является их бóльшая, чем у целлюлозы, устойчивость по отношению к микроорганизмам, что особенно важно в случае грибов с очень большим отношением поверхности к объему и потому находящихся практически в идеальном контакте со средой. Такой контакт компенсирует их неподвижность; действительно, грибы могут находить пищу, распространяя мицелий в среде. Некоторые грибы способны делать это чрезвычайно быстро, образуя за сутки более километра нового мицелия (т. е. всех нитей, или *гиф*, из которых и состоит гриб). В силу непроницаемости хитина гриб не может проглотить свою жертву, а должен разложить ее своими ферментами* и затем усвоить образовавшиеся продукты разложения. Эти ферменты ответственны за процессы распада, вызываемые грибами, но иногда человек удачно использует такие процессы; с ними, например, связаны дрожжевое брожение и синтез антибиотиков.

4 Вкус, запах и боль





Фотография белого вина совиньон в поляризованном свете.

Эта и следующая глава посвящены химии ощущений. Здесь вы узнаете, как молекулы могут выполнять роль посредника между внешним миром и сознанием человека. В конечном итоге в основе всех ощущений лежат химические явления, поскольку активность нейронов нашего мозга зависит от транспорта молекул и ионов из одного центра в другой и от реакций, в которых они участвуют. В то же время некоторые сигналы внешнего мира передаются при непосредственном участии молекул, выполняющих функции посредников. Такая прямая связь осуществляется, в частности, при вкусовых ощущениях и обонянии (соответствующие сенсоры расположены в языке и в носу соответственно), а также при некоторых болевых ощущениях; в последнем случае рецепторы находятся в коже и в органах человека.

В этой главе вы узнаете, что запах физиологически очень близок эмоциям и что молекулы могут склонить нас к воспоминаниям или к определенному настроению. Вы узнаете также, что многие молекулы действуют как стимуляторы вкуса, запаха или боли. Не забывайте об этих молекулах, когда вы ощутите приятный вкус или запах; возможно, узнав молекулярную природу вкуса и

запаха, вы получите большее удовольствие от обеда или от встречи с приятным для вас человеком. Эти молекулы – молекулы удовольствия, предостережения, гниения и общения.

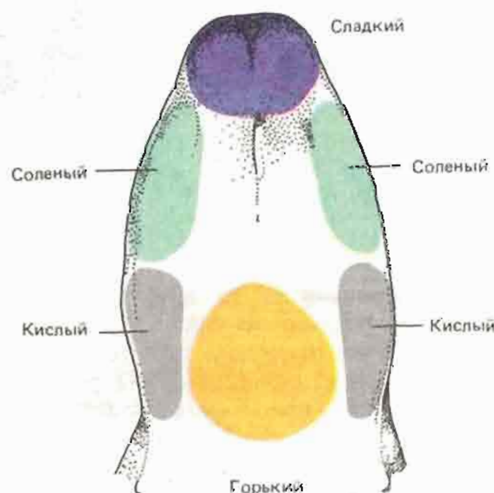
Сладкий вкус

Ощущения вкуса и запаха могут служить примерами *хеморецепции*. У млекопитающих органы вкуса сосредоточены во влажной полости рта, но некоторые насекомые ощущают вкус ногами, а у рыб все тело покрыто хеморецепторами. В полости рта человека хеморецепторы большей частью располагаются на подвижном выросте мышечной ткани, называемом языком. Язык взрослого человека при длине около 10 см содержит приблизительно 9000 *вкусовых сосочков*, каждый из которых состоит из 50–100 специализированных эпителиальных клеток*, соединенных с меньшим числом нервных окончаний. В этом отношении вкусовые ощущения отличаются от обоняния, сенсорами которого служат сами нервные окончания (с. 146). У взрослого человека бóльшая часть вкусовых сосочков сосредоточена на периферии языка, а их число уменьшается с возрастом, особенно после 45 лет. У ребенка весь язык покрыт вкусовыми сосочками.

Как показано на рисунке, различные участки языка реагируют на четыре вкуса, считающихся основными, – сладкий, соленый, кислый и горький. Сладкий вкус, который мы и рассмотрим в этом разделе, обнаруживается передней частью языка. У кошек число рецепторов сладкого вкуса чрезвычайно мало и поэтому они относятся к числу тех немногих животных, которым не нравится сладкая пища. Возможно, что предрасположенность к



Язык человека покрыт вкусовыми луковицами. Они распределены между участками, чувствительными к кислому, соленому и сладкому вкусу. Вкусовые сосочки расположены в верхней части луковиц; здесь приведена микрофотография одной из луковиц, в центре которой находится грибовидный вкусовой сосочек.

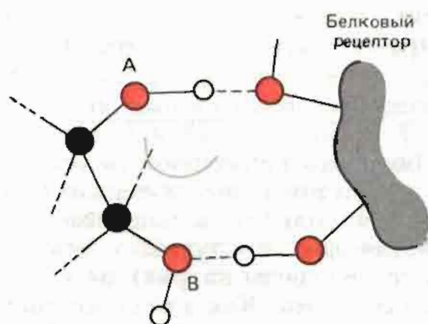


Участки языка, реагирующие на сладкий, соленый, кислый и горький вкус.

сладкому вкусу и отвращение к горькой пище выработались у человека в процессе эволюции, поскольку сладкий вкус типичен для многих спелых плодов растений (созревание фруктов сопровождается снижением кислотности, маскирующей сладкий вкус), в то время как многие растительные яды на вкус горьки.

Необходимым условием проявления данным веществом любого вкуса является его растворимость в воде, поскольку вещество может проникнуть во вкусовые сосочки только в растворенном виде. Вкус данного вещества обусловливается определенным пространственным расположением атомов в его молекуле. Ответственные за сладкий вкус звенья молекул называют *глюкофорами*; считается, что структура глюкофора соответствует структуре белка-рецептора, находящегося во вкусовом сосочке в передней части языка. Когда «сладкая» молекула связывается с белком (возможно, за счет образующихся между ними водородных связей*), в мозг посылается соответствующий сигнал.

Предложено несколько моделей глюкофоров. При создании таких моделей задача сводится к выяснению специфического расположения определенных атомов, которые при их совместном присутствии в одной молекуле могут связываться с белковым рецептором и в конечном счете вызывать ощущение сладкого вкуса, если оставшаяся часть молекулы этого вещества не слишком объемна и не затрудняет доступ всей молекулы к белку. Таким образом, глюкофор представляет собой как бы «молекулярный ключ», а молекула белка-рецептора – соответствующий «замок». Одна из таких моделей показана на рисунке. Здесь красные атомы А и В должны обладать электроноакцепторными свойствами (обычно это атомы кислорода, но иногда могут быть и атомы азота) и способностью участвовать в создании водородных связей. Сладкий вкус может также зависеть от наличия и структуры углеводородной группировки вблизи атомов А и В.



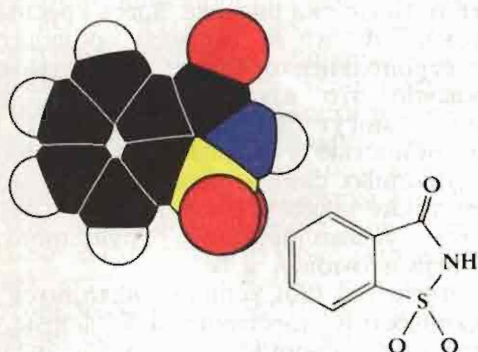
Считается, что наличие в молекуле звена изображенной здесь формы обусловливает сладкий вкус, если расстояние между атомом В и атомом водорода, связанным с А, равно примерно $3\cdot10^{-8}$ см. Такой «ключ» хорошо подходит к белковому «замку» соответствующего рецептора.

Фруктоза (80), если она находится в циклической шестичленной форме, – наиболее сладкий из сахаров. Сахароза обычно кажется примерно в полтора раза слаще глюкозы; возможно, это связано с наличием в ее молекуле двух глюкофоров, расположенных так, что они могут связываться с двумя рецепторами соседних белков. В то же время крахмал (83) совершенно не сладок, хотя содержит множество глюкофоров. Вероятно, большая цепь молекулы крахмала не позволяет отдельным звеньям глюкозы приблизиться к рецепторам.

Сладкими являются некоторые небольшие молекулы, в том числе гликоли, например этиленгликоль (65) и глицерин (34). Сладкий вкус типичен и для α-аминокислот, например глицина (73), но не для аминокислот, в молекулах которых группа $—NH_2$ удалена от карбоксильной группы. Так, нейромедиатор ГАМК (28) безвкусен. Вкусовые характеристики могут зависеть и от зеркальной изомерии α-аминокислот; так, все D-аминокислоты (не встречающиеся в природе) сладки, а соответствующие L-аминокислоты могут быть сладкими, горькими или безвкусными. Этот факт подчеркивает важность формы молекулы для ее

связывания с белком-рецептором: даже зеркальное отражение «молекулярного ключа» может не подходить к «молекулярному замку». Растворы некоторых солей металлов также обладают сладким вкусом; таковы, например, бериллиевые соли, а также некоторые соли свинца (в том числе тетраацетат свинца). Даже раствор обычной поваренной соли (хлорида натрия) кажется слегка сладким на вкус, если он очень сильно разбавлен.

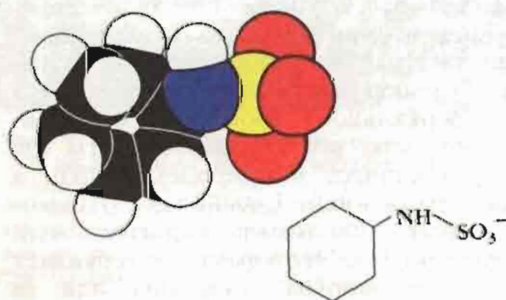
САХАРИН (87) $C_7H_5O_3NS$



Сахарин был открыт в 1879 г. неаккуратным химиком, который по небрежности случайно не вымыл руки после работы в лаборатории. С открытием сахарина пищевая промышленность получила долгожданную возможность выпускать сладкие продукты, которые не грозят человеку ожирением, потому что сахарин не усваивается и выводится из организма в неизменном виде. Сахарин начали получать в промышленном масштабе в 1900 г. Он приблизительно в 300 раз слаще сахара, но оставляет после себя горький, металлический привкус, который трудно замаскировать. Если атом водорода, связанный с атомом азота, заменить на группу —CH_3, то сладкий вкус утрачивается; следовательно, указанный атом водорода необходим для связывания с соответствующим рецептором. Поскольку сам сахарин плохо растворим в воде, его обычно применяют в виде натриевой или кальциевой соли*, которая обладает большей растворимостью. Интересно, что пчел или бабочек не удается обмануть, если попытаться кормить их сахарином вместо сахара.

Высказывались опасения, что сахарин обладает канцерогенными свойствами, так как он способен вызывать рак мочевого пузыря крысы. В то же время сахарин в отличие от подавляющего большинства канцерогенов не метаболизируется в организме крысы (как и в организме человека). Кроме того, поскольку моча крыс гораздо более концентрирована, чем моча человека, она остается в их мочевом пузыре необычно долгое время.

ЦИКЛАМАТ (88) $C_6H_{12}O_3NS^-$

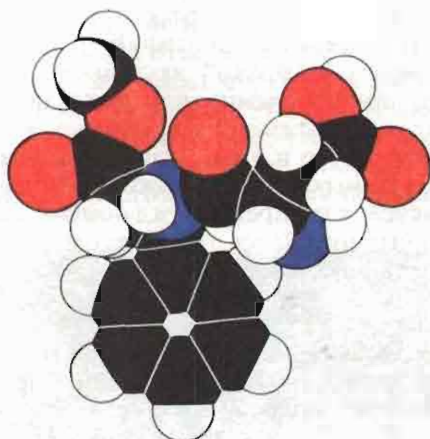


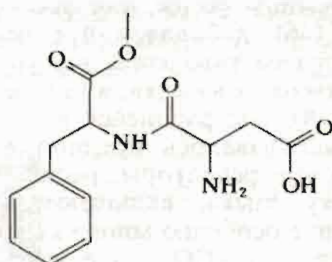
Цикламат применяют (в тех странах, где он пока еще разрешен) в виде натриевой соли* (или кальциевой соли в диетических продуктах с пониженным содержанием натрия); он в 30 раз слаще сахарозы. Как и сахарин, цикламат был открыт случайно в 1937 г.; на этот раз небрежный химик закурил сигарету, к которой прилипло немного этого вещества. Цикламаты были запрещены (возможно, без достаточных оснований) в 1969 г., когда было

найдено, что очень большие дозы лекарств, в состав которых входят цикламаты, у крыс приводят к раку мочевого пузыря. Этот эффект, как оказалось, обусловлен образованием известного канцерогена *циклогексиламина* под влиянием кишечной флоры. Циклогексиламин – это производное циклогексана; молекула циклогексиламина представляет собой шесть связанных в кольцо групп —CH_2—, в одной из которых атом водорода заменен на группу —NH_2. Циклогексиламин образуется путем отщепления группировки —OSO_2 от цикламатного иона.

Циклогексановое кольцо является углеводородной группой глюкофора; сладкий вкус исчезает, если заменить атом водорода группы —NH— или модифицировать циклогексановое кольцо. Гидрофобные (водоотталкивающие) свойства циклогексанового кольца компенсируются способностью групп —OSO_2 и —NH— образовывать водородные связи* с молекулами воды; поэтому цикламаты растворимы в воде.

АСПАРТАМ (89) $C_{14}H_{18}O_5N_2$





Молекула дипептида аспартама представляет собой производное двух природных аминокислот – аспарагиновой кислоты и фенилаланина. Аспартам можно рассматривать как крохотный белок, поскольку все белки являются полипептидами (76). Аспарагиновая кислота почти безвкусна, фенилаланин горек, а сложный эфир построенного из них дипептида обладает резко выраженным сладким вкусом. Аспартам в 100–200 раз слаще сахарозы и лишен неприятного остающегося привкуса сахарина. В то же время, как и почти все белки, он чувствителен к нагреванию и его нельзя применять, если подслащенный им продукт подвергается далее кулинарной обработке. Кроме того, в растворах аспартам медленно разлагается и при комнатной температуре, поэтому безалкагольные напитки, подслащенные аспартамом, имеют ограниченный срок годности. Смесь аспартама и сахарина слаще и устойчивее, чем каждое из этих веществ в отдельности.

Аспартам представляет собой белое кристаллическое вещество; его сладкий вкус был открыт в 1965 г. также случайно. Этот факт еще раз говорит о том, что неосторожность может быть не только опасной, но и выгодной. В

данном случае небрежный химик облизал грязные руки и почувствовал сладкий вкус. Поскольку аспартам – это в какой-то мере белок, он, подобно другим белкам, усваивается организмом человека и является источником аминокислот. В то же время аспартам намного слаще сахарозы и поэтому употребляется в таких ничтожных количествах, которые практически не сказываются на калорийности продукта. Некоторым вкус аспартама нравится даже больше, чем вкус сахарозы.

Кислый и горький вкус

Теперь рассмотрим органы вкуса, расположенные сбоку и на самой удаленной части языка, т. е. реагирующие на кислый и горький вкус.

Кислый вкус обусловлен присутствием свободных ионов водорода (H^+), образующихся из кислот, например из уксусной кислоты (33), присутствующей в обычном уксусе, или фосфорной кислоты (46), добавляемой к некоторым напиткам типа кола для улучшения их вкусовых качеств, или угольной кислоты (4), содержащейся в содовой воде. Высказывалось предположение, что вкусовые рецепторы, расположенные сбоку языка, включают белки, содержащие особенно много карбоксилатных групп ($-CO_2^-$), т. е. карбоксильных групп*, лишенных атома водорода; в кислой среде они вновь превращаются в карбоксильные группы и таким образом индуцируют изменение формы белковых молекул, о чем и сообщает соответствующий сигнал, посылаемый в головной мозг. Для работников пищевой промышленности придать продуктам кислый вкус проще простого – для этого достаточно добавить небольшое количество кислоты.

Горький вкус часто обусловлен присутствием особых органических азотистых соединений, называемых *алкалоидами**; алкалоиды обычно содержатся в *ангиоспермах* (покрытосемянных, или пестичных, растениях). Многие из алкалоидов, в том числе стрихнин, никотин и кофеин (152), ядовиты, и способность обнаруживать их по вкусу, возможно, выработалась у человека в процессе эволюции как защитная реакция, предотвращающая отравление. Высказывалось даже предположение (впрочем, не более чем предположение), что практически полное отсутствие у рептилий способности ощущать горький вкус явилось одной из причин вымирания динозавров, которое произошло примерно в то же время, что и бурное развитие покрытосемянных. Предположение о горьком вкусе как предупреждающем сигнале подтверждается тем фактом, что лишь очень ограниченное число горьких веществ, в том числе хинин (92) и кофеин (152), могут доставлять удовольствие человеку, да и то только после довольно длительного привыкания. Добавление к аперетивам горьких веществ, стимулирующих выделение слюны, возможно, является отзвуком тех далеких времен, когда наши предки боролись за свое существование. Для нашего изощренного вкуса выделение слюны сигнализирует о приближении часа приема пищи. Для тех же, кому приходилось бороться за существование в условиях, гораздо более жестоких, чем даже дружеская вечеринка, усиленное выделение слюны могло быть последней защитной реакцией организма на яд.

О рецепторах, реагирующих на горький вкус, известно гораздо меньше, чем о соответствующих рецепторах сладкого вкуса. Возможно, причина этого заключается в том, что пищевая

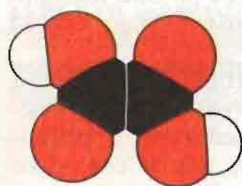
промышленность, верная заветам наших предков, больше обеспокоена приданием пищевым продуктам сладкого вкуса, а не горького. Впрочем, известны некоторые факторы, необходимые для проявления горького вкуса. Так, горькое вещество обязательно должно растворяться в воде (чтобы проникнуть через слюну к вкусовым сосочкам); горький вкус веществам придают, в частности, несколько групп $-NO_2$ в одной молекуле. Особенно интересен еще один фактор, напоминающий нам об особенности строения глюкофоров, упомянутой в предыдущем разделе. Как мы узнали там, «молекулярный ключ» подходит к «замку» рецептора сладкого вкуса только тогда, когда расстояние между группами АН и В составляет около $3 \cdot 10^{-8}$ см. В молекулах некоторых горьких веществ ответственное за горький вкус звено имеет структуру, напоминающую глюкофор, но отличающуюся от последнего тем, что расстояние АН–В вдвое меньше соответствующего расстояния в глюкофоре. Если это так, то здесь мы еще раз сталкиваемся с примером того, как небольшие изменения в структуре молекулы могут вызывать резкие изменения свойств (в данном случае вкуса) веществ.

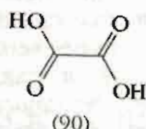
В молекулах некоторых соединений имеется несколько группировок, обеспечивающих взаимодействие с рецепторами как сладкого, так и горького вкуса. Такое вещество содержится, в частности, в сладко-горьком паслене (*Solanum dulcamara*), название которого говорит само за себя. К таким веществам относятся также некоторые ионные соединения и кислоты; например, катион* может вызывать одну реакцию, а анион* – другую. Таким веществом является салициловая кислота (145); в растворе она высвобождает ионы водорода, стимулирующие рецепторы кислого вкуса, однако анион салициловой кислоты вызывает ощущение сладкого вкуса, маскирующего кислотность, поэтому в целом салициловая кислота кажется сладкой.



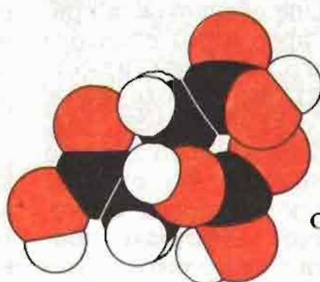
Растение *Solanum dulcamara* известно под названием «сладко-горький паслен», поскольку оно стимулирует оба вкусовых ощущения. Это растение ядовито.

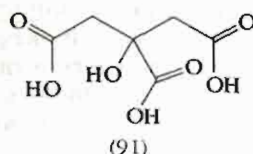
ЩАВЕЛЕВАЯ КИСЛОТА (90) $C_2H_2O_4$
ЛИМОННАЯ КИСЛОТА (91) $C_6H_8O_7$





(90)





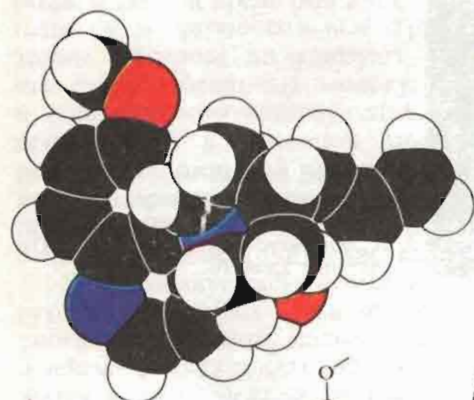
(91)

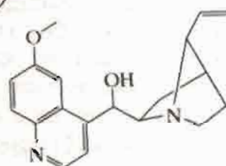
Щавелевая кислота в заметных концентрациях содержится во многих лиственных зеленых растениях, в том числе в ревене и шпинате. Ранее наличием щавелевой кислоты объясняли токсичность листьев ревеня, однако шпинат содержит не меньше солей щавелевой кислоты и тем не менее не ядовит. Очевидно, соединение, обусловливающее токсичность листьев ревеня, еще предстоит идентифицировать.

Яблоки (плоды деревьев рода *Malus*) богаты *яблочной кислотой*, структура которой близка структуре щавелевой кислоты и отличается от нее наличием группировки —CH(OH)—, разделяющей две карбоксильные группы. Ощутив кислый вкус яблока, вспомните эту молекулу.

Плоды цитрусовых особенно богаты лимонной кислотой; больше всего ее содержится в лимонах, чуть меньше – в грейпфрутах и еще меньше – в апельсинах. Лимонную кислоту добавляют в лимонад, и разборчивый любитель этого напитка может ощутить как ионы водорода, обусловливающие кислый вкус, так и соответствующие анионы, стимулирующие рецепторы сладкого вкуса.

ХИНИН (92) $C_{20}H_{24}O_2N_2$



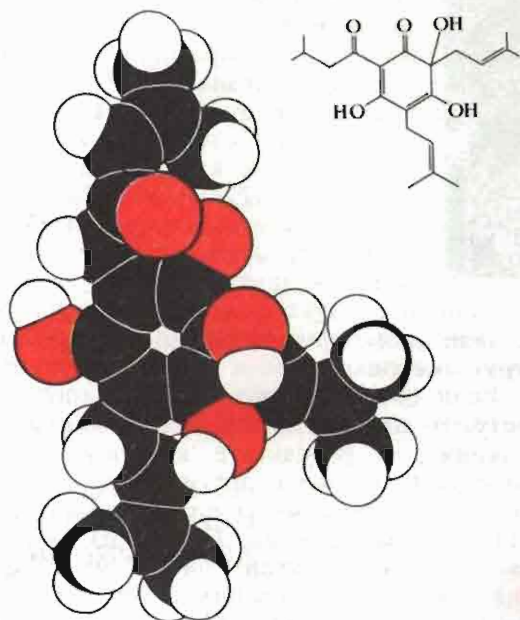


Хинин – белое кристаллическое (как и большинство других алкалоидов*) вещество, которое выделяют из коры южно-американского *хинного дерева*. В странах, жители которых незнакомы с эпидемиями малярии, вкус хинина известен в основном по напиткам типа *тоник*, применяющимся, в частности, для разбавления джина и в составе различных тонизирующих напитков [для усиления вкуса к ним обычно добавляют немного лимонной кислоты (91)]. Хинин вносит вклад и во вкус ароматизированного вина типа дюбонне.

Более важная область применения хинина – борьба с малярией – связана со способностью его молекул связываться с ДНК и тем самым ингиби-

ровать ее репликацию. Хинин действует только на зараженные клетки, потому что последние поглощают хинин в гораздо большей степени. Хинин обладает также обезболивающим действием. В больших дозах (намного превосходящих концентрации в джине и тонике) хинин вызывает сокращение мышц матки и стимулирует выкидыш.

ГУМУЛОН (93) $C_{21}H_{30}O_5$



Дрожжевое брожение углеводов зерновых культур является основой *пивоварения*. В этом процессе сначала молекулы крахмала (83) зерен ячменя расщепляются на моносахариды и дисахариды (81) под действием ферментов, имеющихся в проросших зернах. Эту стадию называют *соложением* (от слова «сладкий», поскольку в отличие от крахмала моно- и дисахариды обладают сладким вкусом); соложение осуществляется в естественных условиях, где его целью является обеспечение прорастающего зерна источником энергии – глюкозой. Примерно такую же обработку претерпевает рисовый крахмал при получении *сакэ* (сакэ называют обычно рисовой водкой, хотя по технологии производства этот напиток относится скорее к пиву); в этом случае предварительный гидролиз крахмала осуществляют микроорганизмы *Aspergillus oryzae*, растущие на рисе. В необходимый момент соложение прерывают, обезвоживая солод. При обезвоживании происходит также реакция Майяра (с. 181), вносящая свой вклад в окончательный цвет пива, причем нагревание солода при более высокой температуре приводит к темным сортам пива, например к портеру и стауту. Если же хотят получить светлое пиво, то солод иногда отбеливают диоксидом серы. В конечном счете таким путем получают *сусло*, или *солодовую вытяжку* – концентрированный сироп, отделенный от нерастворимых веществ. Затем к суслу добавляют смолу хмеля, которая представляет собой вязкое желтое вещество, содержащееся в нектарниках в основаниях женских цветков хмеля (*Humulus lupulus*), родственного конопле [см. молекулу (153)]; хмель богат горькими веществами, в том числе гумулоном и близким соединением лупулоном, которые экстрагируются суслом и подавляют его пресный и сладковатый привкус. Возможно, в сусле эти горькие вещества претерпевают несложные молекулярные перегруппировки, в результате которых шестичленный цикл разрывается и превращается в пятичленный и образуются еще более горькие, чем лупулон и гумулон, вещества. Затем к суслу добавляют дрожжи, которые превращают сахара в этанол (27), одновременно высвобождая диоксид углерода. В зависимости от области реактора, в которой концентрируются дрожжи, технологические процессы подразделяют на процессы «верхового брожения» и «низового брожения». Первые применяют в производстве английского пива, отличаю-



Женские цветки хмеля (*Humulus lupulus*).

щегося повышенными кислотностью и крепостью, что отчасти объясняется легкостью доступа воздуха к дрожжевым клеткам. В обычно применяемом в США низовом брожении получается более легкое пиво типа *лагер*. Это название (по-немецки «lagern» обозначает «хранить» или «выдерживать») отражает процесс осветления пива путем его выдерживания при температуре, ненамного превышающей температуру замерзания.

Если пиво оставить на солнечном свету, то происходит фотохимическая реакция*, в результате которой из молекул гумулона и других, содержащих атомы серы, образуется несколько сернистых соединений. Одним из них является 3-метилбутантиол-1 (129), который в гораздо бóльших количествах вырабатывается в организме скунса.

Жгучий, пряный и холодящий вкус

Жгучий, пряный и холодящий вкусы являются вариантами химического моделирования боли. Существуют два типа болевых нервов: тонкие нервные волокна типа А передают сигналы быстро (со скоростью около 20 м/с), а более толстые нервные волокна типа С передают сигналы значительно медленнее (со скоростью приблизительно 1 м/с). Соответствующие сигналы называют *быстрой* и *медленной болью*. Быстрая боль является реакцией на ранение или иное повреждение и обычно строго локализована. Медленная боль часто представляет собой тупое болевое ощущение и обычно менее четко локализована.

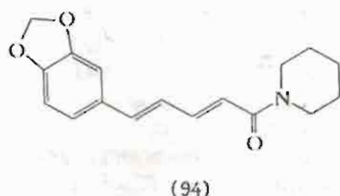
Оба указанных типа нервных волокон, как и нервы, ответственные за передачу сигналов ощущения температуры, связаны со спинным мозгом; здесь они стимулируют нейроны, подающие сигнал в головной мозг человека, причем эти сигналы подвергаются локальной трансформации. Важным элементом процесса передачи болевых сигналов является взаимодействие двух типов сигналов в желатинообразной части спинного мозга, называемой *substantia gelatinosa*. Сигналы, поступающие по нервным волокнам А, возбуждают клетки *substantia gelatino-*

sa, а сигналы, передающиеся по нервным волокнам С, ингибируют их. Суммарным эффектом этого взаимодействия может быть ингибирование клеток, ответственных за передачу сигналов А и С к соответствующему центру их обработки в головном мозге (таламусу). В общем случае медленно и быстро передающиеся сигналы могут взаимодействовать весьма сложным образом (примеры таких взаимодействий будут приведены ниже). Кроме того, в ответ на болевые сигналы клетки головного мозга могут выделять свои собственные анальгетики – *эндорфины* и *энкефалины*. Как те, так и другие представляют собой полипептиды (76) (эндорфины имеют довольно длинную полипептидную цепь, а энкефалины – совсем короткую), влияющие на передачу нервных импульсов; действие эндорфинов и энкефалинов напоминает действие опиатов (149). Болевые рецепторы, инициирующие работу всей этой сложной сигнальной системы, также представляют собой высокоразветвленные нервные окончания; специальных связанных с нервами болевых рецепторов не существует.

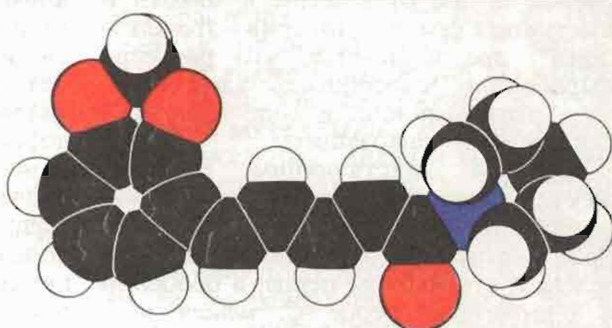
Напротив, в организме человека есть рецепторы двух типов, реагирующие на тепловое раздражение. Рецепторы первого типа реагируют на повышенную температуру, а рецепторы второго типа (которых примерно в 10 раз больше) откликаются на холод. Сигналы этих рецепторов, как и болевые сигналы, передаются нервными волокнами А и С в таламус*, поэтому сильное тепловое раздражение в конце концов воспринимается как боль.

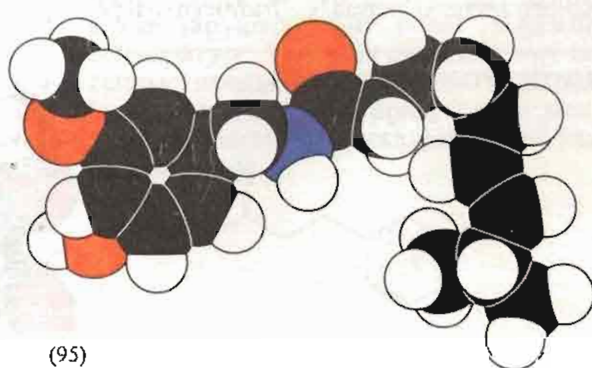
Многие специи, применяющиеся в составе соусов и других блюд, стимулируют болевые нервные окончания во рту (и в других органах), но пока неизвестно, существует ли связь между молекулярной структурой действующих начал специй и такой реакцией.

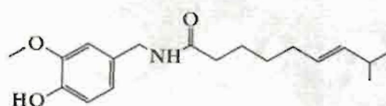
ПИПЕРИН (94) $C_{17}H_{19}O_3N$
КАПСАИЦИН (95) $C_{18}H_{27}O_3N$



(94)







(95)



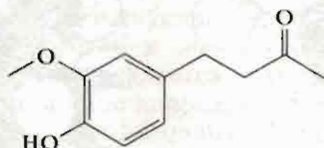
Жгучий вкус красного стручкового перца (*Capsicum*) обусловлен содержащимися в нем капсаициноидами. Одним из основных капсаициноидов является сам капсаицин.

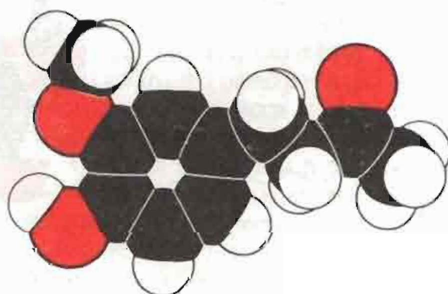
Пиперин – действующее начало белого и черного перца (ягод тропического вьющегося растения *Piper nigrum*). Черный перец получают ферментацией незрелых плодов в присутствии гриба *Glomerella cingulata* с последующей сушкой. Белый перец готовят, очищая спелые ягоды от кожуры и мякоти и высушивая семена. Пиперин – это алкалоид*; предполагается, что растение выработало способность синтезировать этот алкалоид в ходе эволюции как средство самозащиты.

Другим действующим началом жгучих специй является капсаицин, содержащийся в различных растениях рода *Capsicum*, в том числе в красном и зеленом стручковом перце, а особенно в однолетнем перце *C. annum* и в небольших чрезвычайно жгучих плодах многолетнего перца *C. frutescens*. Кроме того, капсаицин – активный компонент овощного сладкого перца (*паприки*).

Действие капсаицина (а возможно, и пиперина) многостороннее. Он стимулирует выделение слюны, способствующей пищеварению, а также стимулирует сокращение толстой кишки и таким образом помогает прохождению пищи через кишечник. Капсаицин может вызывать ощущения жжения в анальном отверстии и теплоты при дефекации (опорожнении кишечника). Приятное ощущение, испытываемое после приема сдобренной жгучими специями пищи, приписывалось (предположительно) способности этих веществ, провоцирующих боль, стимулировать в головном мозге человека образование успокаивающих эндорфинов.

ЦИНГЕРОН (96) $C_{11}H_{14}O_3$

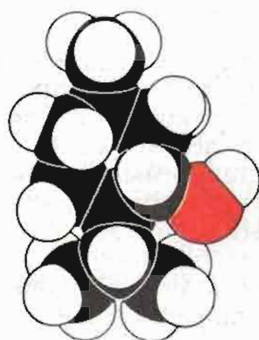


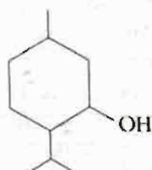


Хотя взаимосвязь между молекулярной структурой и болевыми ощущениями не подтверждена, здесь наверняка большую роль играет форма молекулы, которая должна соответствовать геометрии белка в стенке окончания болевого нерва: если «ключ» (вещество) подходит к «замку» (белку), то белок изменяет свою форму и посылает соответствующий сигнал. Сравнение формы молекул капсаицина (95) и цингерона (его молекулярная модель изображена выше) свидетельствует в пользу этой гипотезы. Обратите внимание на их сходство; в молекуле цингерона отсутствуют углеводородная боковая цепь и атом азота, а в остальном эти молекулы очень близки.

Цингерон – жгучий и ароматный компонент *имбиря*, который представляет собой сухое корневище растения *Zingiber officinale*. В имбире содержатся и близкие цингерону соединения, отличающиеся от него главным образом длиной цепи, которая занимает место одного из атомов водорода в концевой группе $—CH_3$ (на молекулярной модели она находится справа). В зависимости от сорта имбиря в нем может меняться относительное количество родственных цингерону соединений. При сушке и измельчении зеленых корней растения испаряется свободная вода; кроме того, от соседних атомов углерода боковой цепи цингерона и его аналогов отщепляются H и OH (в виде H_2O), в результате чего образуется двойная связь, а боковая цепь изменяет свою форму. При этом изменяется не только состав, но и вкусовые качества имбиря.

МЕНТОЛ (97) $C_{10}H_{20}O$





Ментол (что означает «масло мяты») оставляет во рту характерное холодящее ощущение. Его выделяют из японской перечной мяты (*Mentha arvensis*); для этого скашивают цветущие растения, подсушивают их (как сено) и отгоняют масло с паром. Ментол также синтезируют из скипидара (125). Он содержится в сухой обычной мяте (*Mentha piperita*); благодаря приятному запаху и холодящему вкусу его добавляют к сигаретам, мылам и парфюмерным изделиям.

Ощущение холодка во рту возникает в силу того, что ментол действует на те же рецепторы, которые реагируют на пониженную температуру. В присутствии ментола эти рецепторы активизируются при более высокой температуре, чем обычно. Поэтому на теплые предметы (имеющие температуру полости рта) в присутствии ментола организм человека реагирует как на холодные.

Мясо и жаркое

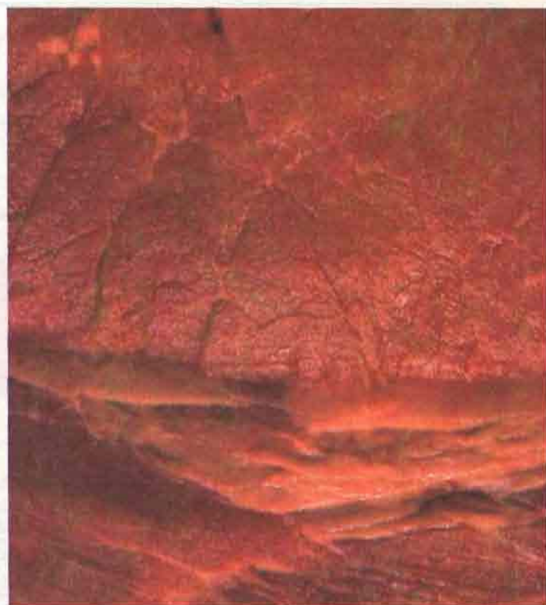
Мясо – это преимущественно мышечная ткань, которая состоит главным образом из белков, так что основными компонентами мяса являются цепочки аминокислотных звеньев (73). Поэтому многие свойства мяса обусловлены, по сути дела, свойствами составляющих его аминокислот. Основными белками мышц являются *актин* и *миозин*, расположенные чередующимися слоями и скользящие один по другому при сокращении мышцы. Сокращение мышцы закрепляется за счет временного образования химических связей между двумя белками. Мышечные фибриллы, содержащие молекулы актина и миозина, и мышечные волокна, состоящие из множества фибрилл, окружены соединительной тканью, которая представляет собой главным образом белок *коллаген*. Подобный коллагену белок является основным структурным компонентом поступающих в продажу губок (представителей класса Demospongiae типа Porifera); именно благодаря ему губки настолько жестки и хрящеваты, что их почти невозможно разжевать. Мышцы рыб содержат очень мало коллагена и поэтому мясо рыб очень мягкое. При обработке кипящей водой коллаген превращается в *желатин*.



Соединительные ткани организмов животных состоят в основном из клеток, называемых *фибробластами*. Фибробласты синтезируют белок тропоколлаген, при полимеризации которого образуется коллаген – самый распространенный в организмах животных белок. На микрофотографии показана нерегулярная сеть коллагеновых нитей, в которую включены фибробласты.

Для сокращения мышц необходима энергия и соответствующий стимул. Используемый источник энергии зависит от типа мышц и влияет на внешний вид мяса, особенно на его цвет. Существуют два типа мышечных волокон – быстрые и медленные. Быстрые мышечные волокна (называемые также *белыми волокнами*) служат для быстрых движений, а в качестве источника энергии используют углеводы, особенно глюкозу (79). Глюкоза содержится в свободном виде в крови, а в клетках – в виде гликогена и может использоваться организмом даже в отсутствие кислорода (хотя и не столь эффективно). Медленные мышечные волокна (называемые также *красными волокнами*) служат для осуществления длительно поддерживаемых движений. Источником энергии для медленных мышц служат запасы жира (36), для утилизации которого необходим кислород. Поэтому поставляемый кровотоком кислород должен храниться в медленных мышечных волокнах с тем, чтобы мышцы смогли бы функционировать хотя бы очень ограниченное время, если скорость подачи кислорода не удовлетворяет потребности поддерживаемого движения. Роль хранителя кислорода выполняет другой белок – *миоглобин*, очень похожий по своей структуре на переносчик кислорода – гемоглобин (с. 110) и содержащий в центре своей молекулы атом железа. Красный окисленный миоглобин обусловливает окраску медленных мышечных волокон, в то время как не нуждающиеся в запасах кислорода быстрые мышечные волокна намного светлее.





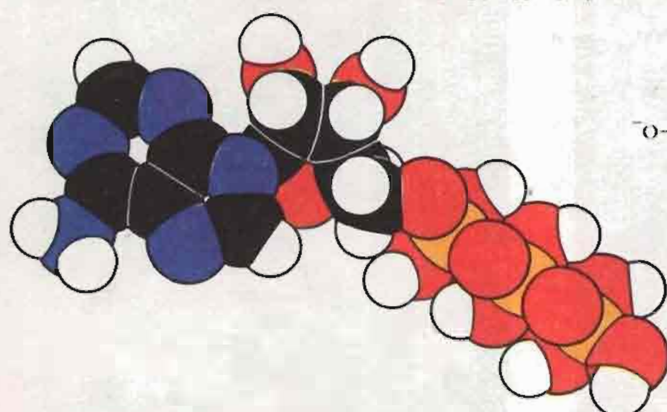
Белое и красное мясо (здесь показаны рыба и говядина) отличаются содержанием быстрых и медленных мышечных волокон.

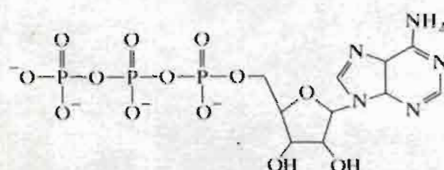
Скелетные мышцы рыб (особенно трески, которая бóльшую часть жизни проводит, лежа на морском дне) построены в основном из быстрых мышечных волокон, поэтому мясо рыб всегда имеет бледную или даже белую окраску. У почти не умеющих летать цыплят крылья неразвиты, поэтому их грудные мышцы белые, а мышцы ног имеют розоватую окраску; кроме того, в ногах цыплят содержится больше жира, потому что жир является топливом для красных мышечных волокон. Диким птицам, которые проводят в воздухе значительную часть своей жизни, необходимы сильные грудные мышцы, способные эффективно работать достаточно долго; по этой причине такие мышцы содержат много миоглобина. Мышцы большинства одомашненных животных также содержат медленные волокна и поэтому имеют красную окраску. Ныряющим животным, особенно китам, необходим очень большой запас кислорода; соответственно и мясо китов очень темное.

После смерти животного миоглобин теряет свой кислород и становится светло-розовым. При жарении мяса миоглобин коричневеет, поскольку содержащееся в нем железо окисляется и в этом состоянии поглощает свет с иной длиной волны*. При приготовлении ветчины и некоторых других мясных продуктов молекулы миоглобина захватывают нитритный ион (NO_2^-) и изменяют свой цвет на розовый.

Кулинарная обработка сопровождается расщеплением белков и других составных частей мышц на более мелкие фрагменты, что вызывает изменение вкуса и запаха. Некоторые из этих фрагментов настолько малы, что обладают заметной летучестью и поэтому влияют на запах мясного блюда. Часть этих небольших молекул образуется из вещества, называемого АТФ, с которого мы и начнем наш рассказ.

АДЕНОЗИНТРИФОСФАТ (98) $C_{10}H_{14}O_{13}N_5P_3$



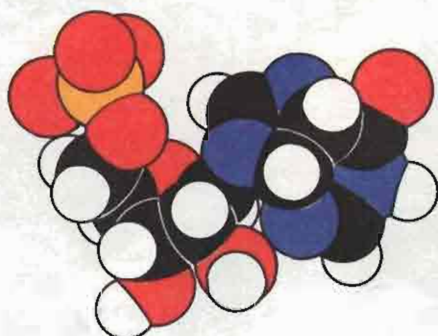


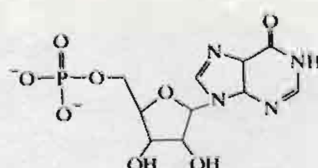
Молекула аденозинтрифосфата (АТФ) кажется довольно сложной, но ее можно представить себе как сочетание трех более простых компонентов. В центре молекулы АТФ в виде пятичленного кольца, напоминающего одну из форм молекулы фруктозы (80), находится звено сахара *рибозы*. С ним связаны два других компонента. Один из них состоит из сочлененных пяти- и шестичленного колец, построенных из атомов углерода и азота. Такие группировки в общем случае называют *основаниями*, а именно эту группу – *аденином*. Молекулы, построенные из остатков рибозы и основания, называются *нуклеозидами*. Другой атом рибозного кольца связан с цепочкой из трех фосфатных групп. Эта цепочка является носителем тех важнейших свойств АТФ, которые рассматриваются здесь.

Содержащийся в большом количестве в мышцах АТФ – одно из самых важных для живых организмов веществ. АТФ представляет собой готовый источник энергии для осуществления биохимических реакций, например реакций, происходящих при сокращении мышц во время поднятия груза. Живые организмы используют АТФ и во многих других случаях, в том числе в метаболизме пищи, при построении белков на матрице ДНК, в обеспечении энергией процессов, позволяющих нам видеть этот мир и размышлять о его судьбе. В сущности, везде, где есть жизнь, присутствует и АТФ. Универсальность АТФ объясняет, почему фосфаты необходимы для питания растений и животных. Производящая фосфатные удобрения промышленность, по сути дела, превращает ископаемые остатки скелетов животных в усваиваемые фосфорсодержащие соединения, обеспечивающие синтез АТФ в живых растущих клетках растений.

АТФ выполняет свою функцию путем отщепления концевой фосфатной группы по команде соответствующего фермента; при этом одновременно высвобождается энергия, необходимая для осуществления других реакций, например построения белка (76) из аминокислот (73) или сокращения мышцы. Отщепленная фосфатная группа затем вновь присоединяется, образуя АТФ; при этом используется энергия, высвобождающаяся при переваривании пищи. После смерти регенерация АТФ прекращается и мышцы закрепляются в состоянии *трупного окоченения* (с. 123). Окоченение наступает быстрее, если запасы АТФ частично исчерпаны в предсмертной борьбе или даже если смерти предшествовало состояние возбуждения.

ИНОЗИНМОНОФОСФАТ (99) $C_{10}H_{13}O_8N_4P$

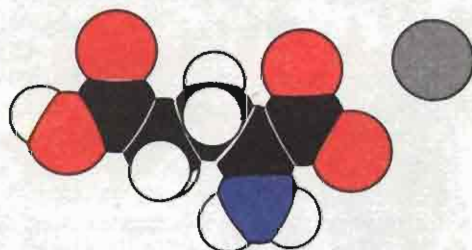


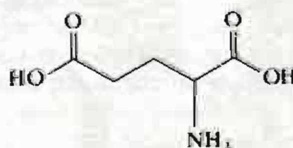


После смерти организма, когда синтез АТФ прекращается, его разложение не останавливается на стадии отщепления одной фосфатной группировки. При этом сначала отщепляются две фосфатные группы и образуется аденозинмонофосфат; затем в молекуле последнего один из атомов азота замещается на атом кислорода. Таким путем образуется молекула инозинмонофосфата (ИМФ) – вещества, вкус которого слегка напоминает вкус мяса.

МОНОНАТРИЕВАЯ СОЛЬ ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ (100)


$C_5H_8O_4NNa$





Эта белковая аминокислота (глутаминовая) более известна в виде *мононатриевой соли* (МНГ). МНГ образуется при старении мяса в результате разложения белков. Подобно ИМФ (99), сама по себе МНГ обладает лишь слабо выраженным вкусом мяса. Напротив, смесь этих двух веществ имеет очень сильный мясной вкус; более того, именно этой смесью в основном и обусловлен вкус мяса. МНГ дешевле и доступнее ИМФ: ее часто добавляют в мясные пищевые продукты для улучшения вкусовых качеств. По-видимому, МНГ повышает чувствительность рецепторов соленого и горького вкуса языка (с. 132), но точный механизм ее действия пока не установлен.

Разные пищевые продукты содержат МНГ и ИМФ в различных отношениях; соответственно они отличаются и по вкусу. В говядине в два раза больше МНГ, чем в свинине, а по содержанию ИМФ эти продукты почти не различаются. Грибы также богаты белками, содержащими глутаминовую кислоту; этим и объясняется их слабый мясной привкус и их способность улуч-

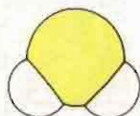


Эти вешенки (*Pleurotus ostreatus*) по вкусу слегка напоминают мясо, потому что белки грибов, как и белки мяса, богаты глутаминовой кислотой.

шать вкусовые качества большинства блюд. Мясистое спорообразующее плодовое тело грибов, которое мы употребляем в пищу, называют *базидиокарпом*.

Хотя большинство микроорганизмов тщательно берегут свои драгоценные азотистые соединения, некоторые штаммы бактерий (в том числе *Micrococcus* и *Brevibacterium*) в богатой аммиаком (7) среде выделяют в эту среду глутаминовую кислоту. Такая «ферментация» аммиака является сейчас обычным промышленным методом получения МНГ.

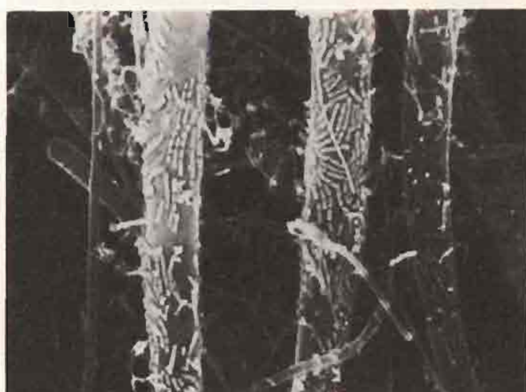
СЕРОВОДОРОД (101) H_2S



Молекула сероводорода – это сернистый аналог молекулы воды (6), в которой центральный атом кислорода заменен на атом серы. Такая несложная замена приводит к поразительному изменению свойств. Прежде всего отметим, что сероводород – ядовитый газ с отвратительным запахом. Он является газом при комнатной температуре, так как больший атом серы, ядро которого экранировано электронными оболочками, менее эффективно притягивает электроны. По этой причине ядра атомов водорода в сероводороде по сравнению с водой в меньшей степени обнажены и намного менее охотно участвуют в образовании водородных связей, а следовательно, молекулы сероводорода в меньшей степени взаимодействуют друг с другом и могут двигаться независимо, что характерно для газов.

Причину неприятного запаха сероводорода и многих других летучих сернистых соединений объяснить труднее (см. с. 146). Необходимо отметить, что человек довольно быстро теряет способность ощущать запах сероводорода; это очень опасно, так как сероводород более ядовит, чем даже цианистый водород (104). Что же касается запаха, то не исключено, что в этом отношении сероводород аналогичен воде: мы не ощущаем запах воды только потому, что пропитаны ею с момента зачатия и до самой смерти.

Сероводород образуется при разложении содержащих атомы серы белков после смерти организма или в процессе кулинарной обработки. Он имеет характерный запах тухлых яиц, а в очень небольших концентрациях – приятный запах свежесваренных яиц; сероводород, действительно, образуется при



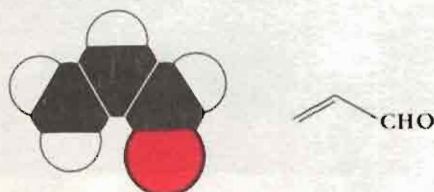
Прилипшие к филаментам *Beggiatoa*, растущим в теплых прибрежных океанских водах, бактерии дышат и питаются растворенным в воде сероводородом.

разложении богатых серой молекул белка яичного альбумина. Другим признаком присутствия сероводорода является светло-зеленая окраска на границе, разделяющей белок и желток вареного яйца; она обусловлена сульфидом железа, образующимся при взаимодействии сероводорода (выделяющего из альбумина) с железосодержащими белками желтка. Сероводород реагирует и со многими другими соединениями, образующимися при термическом разложении (в том числе при кулинарной обработке) пищевых продуктов, в результате чего возникают многочисленные другие вещества, обладающие специфическим запахом. Эти вещества вносят особенно большой вклад в запах и вкусовые качества жареных цыплят.

Сероводород может превращаться в элементарную серу аналогично тому, как вода была и остается источником атмосферного кислорода. Примерно так же, как цианобактерии научились отрывать атомы водорода от молекул воды и выделять газообразный молекулярный кислород, так и пурпурные серобактерии (*Rhodospirillum rubrum*) приобрели способность отщеплять атомы водорода от молекул сероводорода. При этом образуется также

твердая элементарная сера, которая не может улетучиваться подобно газообразному кислороду и поэтому накапливается в виде залежей. Такие залежи отходов жизнедеятельности бактерий раньше служили источником промышленной добычи серы.

АКРОЛЕИН (102) C_3H_4O



Альдегид акролеин представляет собой бесцветную летучую жидкость с едким запахом. Он образуется при термическом разложении содержащихся в мясе жирных кислот (36). Под влиянием высокой температуры от жиров отщепляются длинноцепочечные жирные кислоты, а молекула глицерина теряет две молекулы воды, образуя акролеин. Едким запахом акролеина в большой степени обусловлен аромат жаркого; многие находят его приятным. Акролеин нетрудно обнаружить в древесном дыме. Он вносит свой вклад и во вкусовые качества карамели, которую готовят путем нагревания и частичного разложения сахарозы (81).

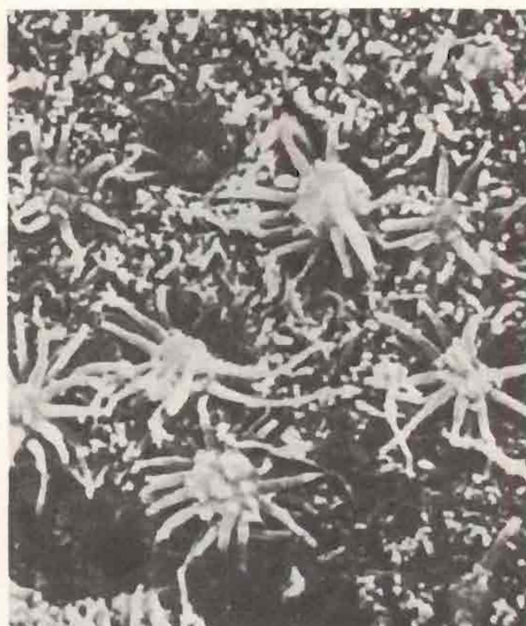
В древесном дыме содержится и простейший из альдегидов – формальдегид (29). Слезоточивое действие дыма отчасти объясняется именно присутствием формальдегида, а бактерицидный эффект этого альдегида способствует лучшей сохранности копченых пищевых продуктов. В дыме содержатся также фенолы*; они действуют как антиоксиданты (42) и предотвращают окисление жиров под действием кислорода воздуха.

Фрукты и другие пищевые продукты

Вкусовые качества пищевого продукта определяются откликом организма на две характеристики этого продукта, связанные с его химической природой – собственно вкус и запах. Что касается вкуса продуктов, то его мы рассмотрели в предыдущем разделе (с. 128); здесь же основное внимание будет уделено запаху. Органы обоняния всех животных, даже человека, гораздо чувствительнее, чем вкусовые органы. Поэтому запах является определяющей характеристикой вкусовых качеств пищи.

Любое вещество обладает тем или иным запахом только в том случае, если оно способно возбуждать обонятельные нервные окончания в носу. У человека эти нервные окончания расположены в желто-коричневом эпителии* на площади около 5 $см^2$. Молекулы переносятся к нервным окончаниям вихревыми (не направленными) потоками воздуха; исключением из этого правила может быть только намеренное вдыхание через нос.

Запах очень специфичен: в обонянии участвуют около 50 млн. рецепторов обонятельного эпителия, которые представляют собой оголенные нервные окончания. Этим обоняние отличается от всех других чувств (за исключением ощущения боли), в которых в качестве буфера между внешним миром и нервной системой используется тот или иной механизм преобразования сигнала. При обонянии, напротив, нервная система находится в непосред-



Микрофотография участка поверхности обонятельного эпителия в верхней части носа. Похожие на волоски жгутики тянутся из телец, находящихся под поверхностью луковицеобразных органов – обонятельных пузырьков.

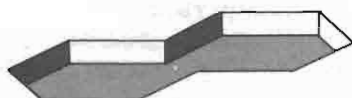
ственном контакте с внешним миром; в сущности, головной мозг имеет прямой выход в органы обоняния, т. е. в нос. Этот факт говорит о том, что обоняние является одним из самых древних и примитивных чувств. Кроме того, обоняние тесно связано (по меньшей мере в смысле пространственной близости центров переработки сигналов) с одним из наиболее примитивных отделов мозга – *лимбической системой*, центром управления эмоциями. Этим можно объяснить мощное, часто подсознательное влияние запахов на состояние человека.

Обладающие запахом молекулы называют *одоривекторами, одориформами* или *осмофорами* (от английского или греческого слова, означающего «запах»). Однако взаимосвязь между их молекулярной структурой и вызываемым ими ощущением не вполне ясна. Понятно, что осмофор должен быть летучим, иначе он просто никогда не доберется до носа. Вторым требованием, предъявляемым к осмофору, является хотя бы небольшая растворимость в воде; в противном случае он не будет растворяться в *слизи*, которая представляет собой водный раствор белков и углеводов, выделяемый клетками обонятельного эпителия, и которая покрывает нервные окончания. Это требование, однако, не столь очевидно, потому что органические молекулы слизи могут обладать поверхностно-активными свойствами (с. 78) и переносить нерастворимые молекулы через водный раствор к рецепторам. Осмофор должен также, вероятно, взаимодействовать с белковой молекулой, находящейся в обонятельных нервных окончаниях, изменять ее форму и таким образом стимулировать подачу сигнала от нервной клетки в головной мозг.

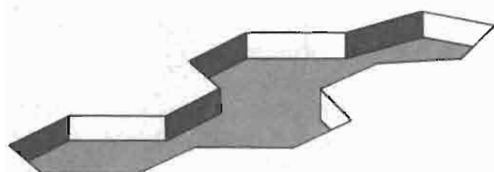
Чисто умозрительно представляется вполне вероятным, что механизм взаимодействия осмофора с белком нервного окончания основан на той же модели замка и ключа, которая определяет вкусовые ощущения, т. е. к данному белку может присоединиться только молекула определенной формы, причем эта форма в некоторых отношениях должна соответствовать форме белкового рецептора. Проверка и дальнейшее развитие этой гипотезы затруднены тем обстоятельством, что существует очень много различных запахов и соответствующих белковых замков-рецепторов. Известно 30 различных типов аносмии – частичной потери обоняния; отсюда следует, что в обонятельном эпителии существует не менее 30 различных рецепторов. Приближенно выяснены формы ряда рецепторов, показанные на рисунке. Для инициирования соответствующего сигнала достаточно, чтобы форме рецептора отвечала только часть молекулы осмофора; более того, если молекула осмофора достаточно гибка, она может взаимодействовать с несколькими рецепторами, вызывая ощущение смешанного запаха.



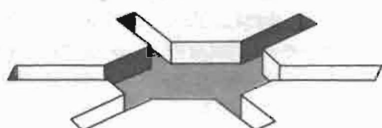
сладко-ароматический



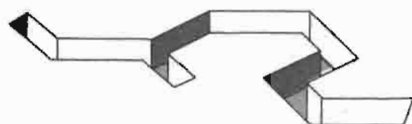
нафталиновый



мускусный



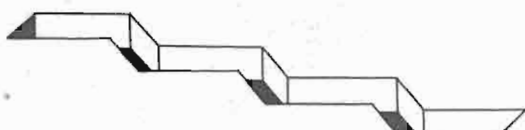
камфорный



жасминовый и грибной



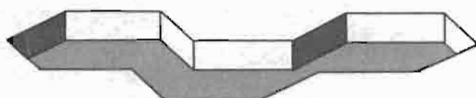
анисовый



жирный



цветочно-древесный



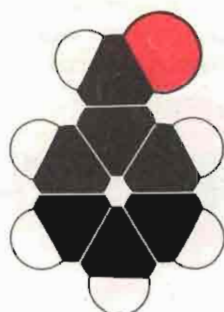
древесный

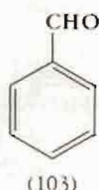
Предполагаемые формы рецепторов различных запахов. Если конфигурация молекулы соответствует одному из этих рецепторов, то эта молекула действует как ключ и открывает замок-рецептор, т. е. стимулирует передачу соответствующего нервного импульса.

Едкий и гнилостный запахи менее специфичны, чем другие; ощущение этих запахов может передаваться с помощью клеток, отличных от описанных выше. Дело в том, что в обонятельном эпителии среди выделяющих слизь находятся и другие клетки, которые являются частью системы, отвечающей за иннервацию лица (*тройничный нерв*). Высказывалось предположение, что молекулы, ответственные за едкий и гнилостный запахи, проникают в эти клетки, взаимодействуют с их белками и стимулируют передачу соответствующего сигнала. Таким образом, не исключено, что существуют два типа обоняния, первое из которых реагирует на обычные специфические запахи, а второе – на неспецифические (едкий и гнилостный) запахи.

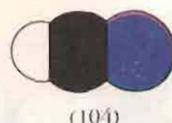
Рассматриваемые в этом разделе молекулы связаны с запахом плодов обычных растений и других пищевых продуктов. В двух следующих разделах будут описаны эфирные масла растений, а также некоторые соединения, выделяемые организмом человека и животных и – плохо это или хорошо – также обладающие запахом.

БЕНЗАЛЬДЕГИД (103) C_7H_6O
ЦИАНИСТЫЙ ВОДОРОД (104) HCN





(103)

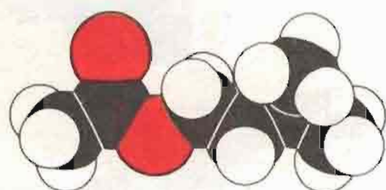

(104)

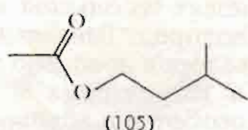
Бензальдегид - бесцветная жидкость с характерным запахом горького миндаля. К молекуле родственного соединения фенилэтаналя можно перейти, если между бензольным кольцом и группой —CHO бензальдегида разместить группу —CH_2—. По сравнению с бензальдегидом молекула фенилэтаналя лучше соответствует рецептору цветочного запаха. Фенилэтаналь пахнет гиацинтом и применяется в парфюмерных композициях под названием *гиацинтин*.

Цианистый водород представляет собой бесцветный ядовитый газ с запахом миндаля; при продолжительном вдыхании человек теряет способность ощущать этот запах. Цианистый водород затрудняет перенос кислорода красными кровяными тельцами и не дает возможность высокоэнергетическим молекулам АТФ (98) выполнять свою функцию, что в конце концов приводит к смерти организма. [Цианидный ион (CN^-) имеет то же число электронов, что и молекула монооксида углерода (CO), поэтому и их химические свойства близки.]

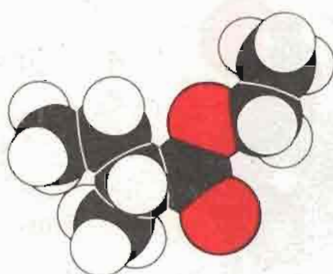
Аромат вишен и миндаля отчасти обусловлен бензальдегидом, но в запах вишен вносит небольшой вклад и цианистый водород. Бензальдегид и цианистый водород довольно часто встречаются в косточковых и семечковых плодах, особенно в абрикосах и персиках. Эти соединения выделяются при измельчении косточек, когда принимаются за работу ферменты*. Этот факт был известен еще древним римлянам и египтянам, которые готовили яды из измельченных персиковых косточек. Источником как бензальдегида, так и цианистого водорода является так называемый *амигдалин* - модифицированный дисахарид (точнее, *гликозид*), построенный из двух связанных друг с другом звеньев глюкозы (79), причем одна из групп —OH глюкозного звена заменена на подобную бензальдегиду группировку, содержащую также группу —CN. Фермент *эмульсин* может расщеплять молекулу амигдалина на две молекулы глюкозы, бензальдегид и цианистый водород. В ничтожных количествах цианидный ион содержится в джемах, если они приготовлены с экстрактами семян или косточек, например в айвовом джеме. В таких случаях обычно концентрация цианидного иона настолько низка, что не оказывает никакого вредного влияния на организм человека.

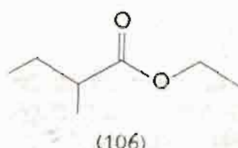
ИЗОАМИЛАЦЕТАТ (105) $C_7H_{14}O_2$
ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР 2-МЕТИЛБУТАНОВОЙ КИСЛОТЫ (106) $C_7H_{14}O_2$





(105)

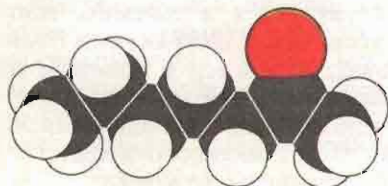




(106)

На примере этих двух молекул можно видеть, как природа строит различные вещества аналогичными путями из одного и того же набора атомов. Изоамилацетат является сложным эфиром*, построенным из звеньев уксусной кислоты (32) и изоамилового спирта. Этиловый эфир 2-метилбутановой кислоты – также сложный эфир, содержащий точно такое же число атомов водорода, кислорода и углерода, но связаны они между собой по-другому. Оба этих соединения в больших количествах образуются в яблоках при их созревании; по мере повышения их концентрации они маскируют характерный запах незрелых плодов. Типичный фруктовый запах имеют многие сложные эфиры, содержащие около 7 атомов углерода; они часто встречаются во фруктах, где образуются в результате расщепления длинноцепочечных жирных кислот (35) в процессе окисления* клеточных мембран, сопровождающего их созревание.

ГЕПТАНОН-2 (107) $C_7H_{14}O$

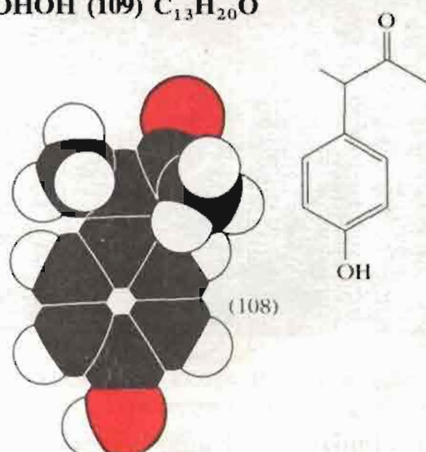




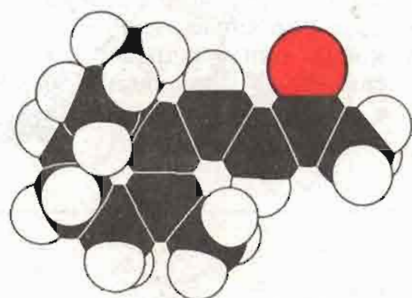
Это соединение представляет собой жидкость с гвоздичным запахом (он содержится в масле гвоздики). Благодаря атому кислорода гептанон-2 может быть перенесен через слизистый слой обонятельного эпителия; форма его молекулы хорошо соответствует рецептору, реагирующему на древесно-фруктовые запахи (возможно, также и другие; вместе с тем необходимо подчеркнуть, что взаимосвязь между формой молекул и их запахом – пока что в

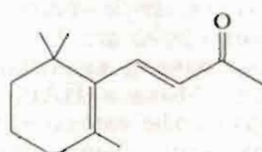
лучшем случае правдоподобная гипотеза). Гептаноном-2 обусловлен запах многих плодов и молочных продуктов. Это же соединение ответственно за аромат некоторых сыров, например рокфора, который готовят путем инкубации сырной массы с плесенями, в частности *Penicillium roquefortii*. Подобно бутандиону (40), придающему специфический запах сливочному маслу, пахте, сметане и сырам типа коттедж, гептанон-2 является кетоном.

ПАРА-ГИДРОКСИФЕНИЛБУТАНОН-2 (108) $C_{10}H_{12}O_2$
ИОНОН (109) $C_{13}H_{20}O$



На примере этих двух кетонов можно показать, почему запах одного растения или плода может напоминать другие запахи. *пара*-Гидроксифенилбутанон-2 обусловливает в основном запах спелых ягод малины; его включают в состав синтетических душистых композиций. Запах свежести недавно сорванной малины частично связан с присутствием ионона, который, кроме того, придает характерный аромат высушенному на солнце сену и фиалкам.



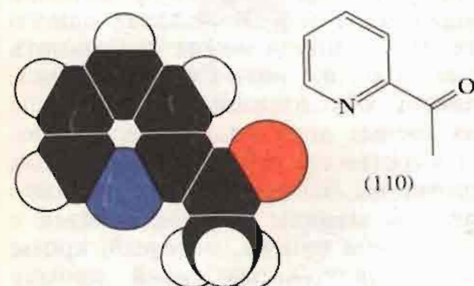


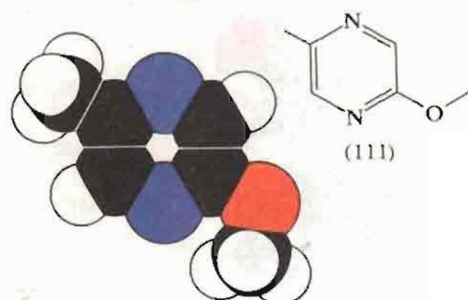


Неудивительно, что запах только что собранных ягод малины напоминает запах свежескошенного сена; и в малине, и в сене содержится одно и то же душистое вещество – ионон.

Ионон является основным душистым веществом масла фиалки, которое получают (экстракцией растворителями) из цветков синих и пурпурных разновидностей *Viola odorata*. Природное масло фиалок стоит слишком дорого, и бóльшую часть ионона, применяемого в парфюмерной промышленности и в составе добавок к пищевым продуктам, получают химическим синтезом.

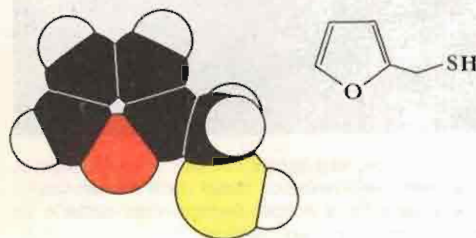
2-АЦЕТИЛПИРИДИН (110) C_7H_7ON
2-МЕТОКСИ-5-МЕТИЛПИРАЗИН (111) $C_6H_8ON_2$





В аромате пищевых продуктов, подвергшихся тепловой обработке, большую роль играют производные соединений, напоминающих бензол, но отличающихся от него наличием одного или нескольких атомов азота вместо кольцевых атомов углерода. Изображенная здесь молекула производного пиридина обусловливает навязчивый запах попкорна (лопающейся кукурузы), а молекула пиразина (111) ответственна за запах плодов арахиса. Производные пиразина, кроме того, вносят вклад в аромат хрустящей хлебной корочки, рома, виски, шоколада и некоторых сырых растительных продуктов, в том числе перца. Удовольствие, получаемое от вдыхания перечисленных ароматов, по сути дела, представляет собой реакцию организма на молекулы, подобные изображенным выше, когда они раздражают отдел мозга, связанный с нервными окончаниями в слизистой оболочке носа.

ФУРИЛ-2-МЕТАНТИОЛ (112) C_5H_6OS



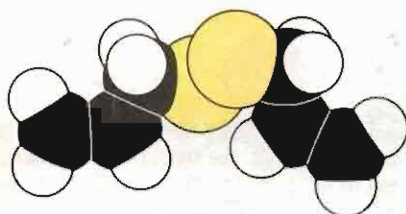
Наряду с некоторыми другими соединениями фурил-2-метантиол отвечает за аромат *кофе* – поджаренных зерен растения *Coffea arabica* (это растение впервые начали культивировать вблизи города Моха в ЙАР; отсюда название сорта кофе «мокко»; правда, теперь под «мокко» обычно понимают смесь кофе с шоколадом) или более

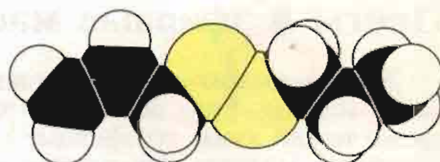


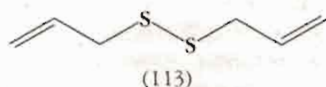
Поджаренные зерна кофе. Их коричневая окраска обусловлена главным образом продуктами реакций (с. 181), происходящих при нагревании азотсодержащих органических веществ. В зернах содержатся вещества, обусловливающие вкус и стимулирующее действие кофе.

устойчивого к капризам погоды *C. canephora*. Стимулирующее действие кофе обусловлено кофеином (152); в соответствующем разделе вы найдете более детальное описание этого эффекта.

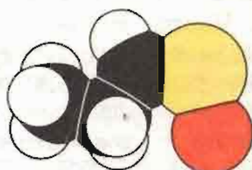
ДИАЛЛИЛДИСУЛЬФИД (113) $C_6H_{10}S_2$
АЛЛИЛПРОПИЛДИСУЛЬФИД (114) $C_6H_{12}S_2$
ТИОПРОПИОНАЛЬДЕГИД-S-ОКСИД (115) C_3H_6OS

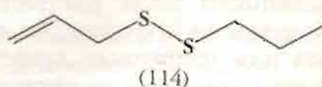




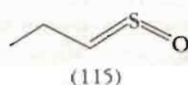


(113)





(114)



(115)

Сернистыми соединениями обусловлен резкий запах растений рода *Allium*, в том числе чеснока (*A. sativum*) и лука (*A. cepa*). Во всех этих растениях много аминокислот (73), в боковых цепях которых имеются атомы серы, особенно *цистеина*. Сами по себе лук и чеснок практически лишены запаха, однако стоит их разрезать или измельчить, т.е. разрушить клетки, как ферменты вступают в контакт с содержимым клеток и превращают содержащие азот и серу аминокислоты в летучие соединения, в том числе в аммиак (7) и соединения, молекулярные формулы которых приведены здесь. Запах сухого порошкообразного чеснока отличается от запаха свежего чеснока, потому что действие ферментов в первом случае уже давно закончилось и у наиболее летучих соединений было более чем достаточно времени для того, чтобы испариться и окислиться.

Запах растений рода *Allium* большей частью обусловлен дисульфидами, в молекулах которых два атома серы выполняют роль мостика, соединяющего два углеводородных фрагмента. Запах чеснока обусловлен главным образом диаллилдисульфидом, а запах лука – аллилпропилдисульфидом. Действие ферментов на аминокислоты лука приводит, кроме того, к образованию тиопропионового альдегида; это соединение является лакриматором, и именно оно вызывает слезы, когда вы режете сырой репчатый лук.



Головки чеснока (*A. sativum*). Едкий запах различных продуктов, в том числе чеснока и лука, обусловлен молекулами, содержащими атомы серы.

Цветы и эфирные масла

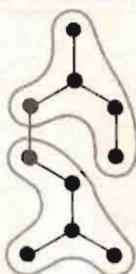
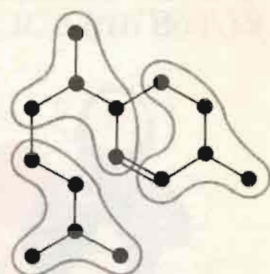
Эфирное масло – квинтэссенция запаха растения. Если перейти на более прозаический язык, то эфирные масла следует определить как летучие вещества, которые можно выделить из определенного вида растений. Часто эфирное масло отгоняют с паром из листьев или цветковых лепестков растений; при этом оно отделяется в виде маслянистого слоя. Некоторые эфирные масла получают, отжимая растения, а другие (особенно эфирные масла цветковых лепестков) – экстракцией органическими растворителями. Известно около 3000 эфирных масел, из которых несколько сотен поступают в продажу. На примере эфирных масел особенно отчетливо видна тончайшая, тщательнейшая работа природы; действительно, естественное эфирное масло может содержать сотни различных соединений, причем его свойства зависят даже от компонентов, присутствующих в самых ничтожных количествах.

Эфирные масла в основном применяются в парфюмерии, но иногда их используют и для улучшения вкусовых качеств пищевых продуктов. Когда в очередной раз вы удивитесь, каким образом духи производят столь сильный эффект или вызывают какие-либо

ассоциации, вспомните, что сигналы обонятельных органов обрабатываются вблизи лимбической системы* – отдела мозга, тесно связанного с эмоциями.

Бóльшая часть присутствующих в эфирных маслах веществ содержит около 10 атомов углерода. Такие вещества обладают умеренной летучестью и в то же время из 10 углеродных атомов можно построить множество разнообразных структур. В предыдущем разделе мы рассмотрели возможные связи между формой молекул и запахом. Свойства некоторых компонентов эфирных масел можно оценить, сравнивая форму их молекул с формами показанных в предыдущем разделе обонятельных рецепторов, однако возможность возбуждения данной молекулой нескольких рецепторов делает предсказание их запаха практически невозможным.

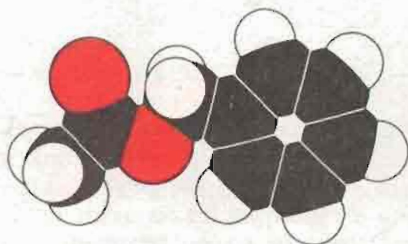
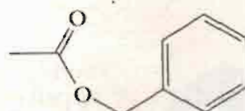
В этом разделе мы сможем упомянуть только основные типы молекул, встречающиеся в эфирных маслах. Некоторые из рассматриваемых здесь

Молекулы всех терпенов построены из связанных друг с другом изопреновых звеньев, содержащих пять атомов углерода.

молекул относятся к числу органических соединений, называемых *терпенами*. Такие соединения построены из звеньев изопрена (62) и в каком-то смысле являются крошечными, ароматными фрагментами каучука (63), потому что молекулы каучука – это всего лишь длинные цепи изопреновых звеньев. Терпены широко распространены в растениях и вносят большой вклад не только в их запах, но и в окраску (с. 173).

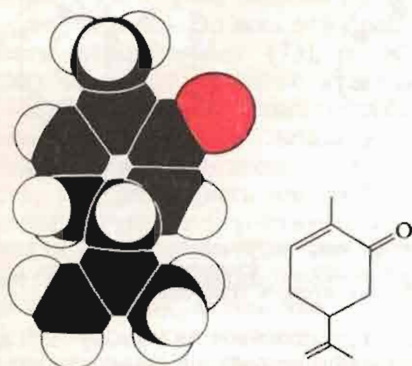
БЕНЗИЛАЦЕТАТ (116) $C_9H_{10}O_2$

Эта типичная для эфирных масел молекула относится к числу сложных эфиров*; бензилацетат – сложный эфир уксусной кислоты (32) и бензилового спирта. Последний представляет собой производное метанола (26), в молекуле которого вместо одного из атомов водорода в группе $—CH_3$ имеется бензольное кольцо (23).

Наряду с *линалоолом* бензилацетат является одним из активных компонентов *жасминового масла*. Хотя источником бензилацетата может быть жасмин (растения рода *Jasminum*), обычно его синтезируют непосредственно из уксусной кислоты и бензилового спирта. Дешевый и доступный бензилацетат входит в состав дезодорантов для туалетов.

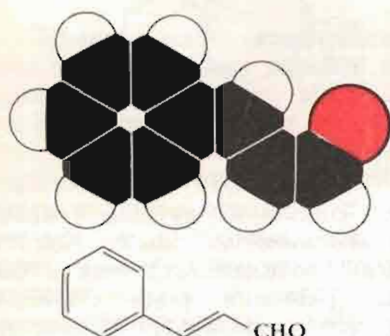
КАРВОН (117) $C_{10}H_{14}O$



Карвон относится к классу терпенов. Он является основным активным компонентом *масла мяты колосовой* (*Mentha viridis*), растения, близкого обычной мяте. Масло мяты колосовой – вкусовая добавка к жевательной резинке. Основой жевательной резинки раньше был *чикле* – коагулированный латекс дерева саподиллы (*Achras sapota*), но теперь в этих целях используют в основном синтетический сополимер стирола с бутадиеном (64). Роль наружной оболочки жевательной резинки выполняет сплавленный сахар, прочно удерживаемый водородными связями* до тех пор, пока эти связи не будут разрушены молекулами воды из слюны.

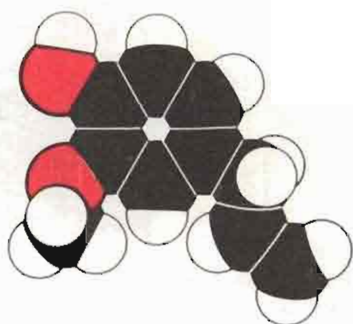
Совсем небольшое изменение молекулярной структуры превращает запах мяты в запах тмина. Обе молекулы имеют один и тот же набор атомов, связанных друг с другом в одном и том же порядке. Они отличаются друг от друга так же, как левая рука от правой, т.е. одна молекула является зеркальным отражением другой (с. 109). Различие запахов левой и правой форм согласуется с уже изложенной точкой зрения, а именно: обонятельные рецепторы взаимодействуют в первую очередь с молекулами определенной формы. Одна молекула является ключом для белков-рецепторов одного типа, а ее зеркальное отражение может открывать другой замок и, следовательно, иметь другой запах.

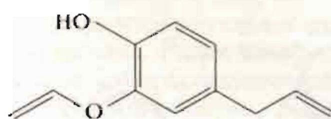
КОРИЧНЫЙ АЛЬДЕГИД (118) C_9H_8O



Молекула коричного альдегида может служить примером обладающих приятным запахом альдегидов*. Коричный альдегид содержится в *масле корицы*; его получают перегонкой с паром коры дерева корицы цейлонской (*Cinnamomum zeylanicum*) или листьев китайского коричника. Применяемая в кулинарии в виде палочек или порошка корица – это высушенные внутренние слои коры. Корица известна благодаря не только ее запаху, но и *карминативному* действию, т.е. способности вызывать отхождение газов [сероводорода (101), метана (16) и водорода (H_2)] из кишечника и желудка как в одном направлении (вызывая отрыжку), так и в другом (вызывая то, что медики называют метеоризмом); возможной причиной этого эффекта является раздражающее действие корицы.

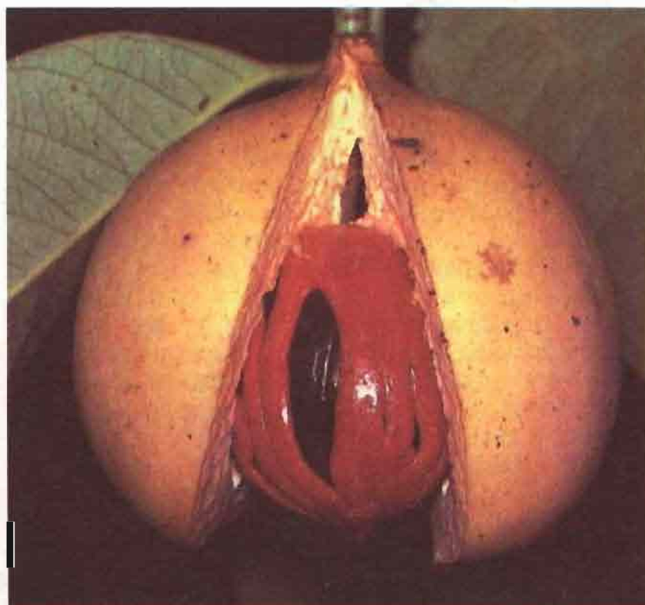
ЭВГЕНОЛ (119) $C_{10}H_{12}O_2$





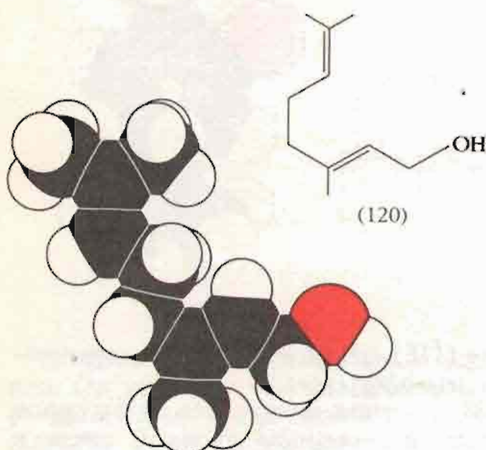
Эвгенол содержится в *масле лавра*; его получают экстракцией листьев этих растений. Ранее основным источником эвгенола были листья высокого средиземноморского лавра благородного *Laurus nobilis*; теперь же обычно его извлекают из калифорнийского растения *Umbellularia californica*. Эвгенол является также активным компонентом *гвоздичного масла*, которое получают из высушенных бутонов *Eugenia aromatica*. Подобно коричному альдегиду (118), эвгенол обладает карминативным эффектом.

Изоэвгенол отличается от эвгенола только положением двойной связи в углеводородной цепи; перемещение двойной связи сопровождается изменением запаха от гвоздичного до мускатного. Мускатный орех (*Myristica fragrans*) – одна из самых важных традиционно применяемых специй. В кулинарии используют как измельченные орехи, так и их сушеную шелуху.

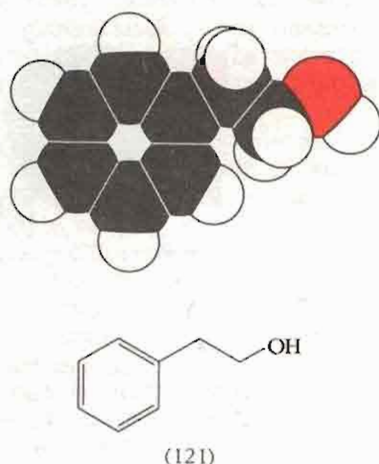


Растущий мускатный орех в своей красной оболочке. В кулинарии применяют как сами орехи, так и их шелуху.

ГЕРАНИОЛ (120) $C_{10}H_{18}O$
2-ФЕНИЛЭТАНОЛ (121) $C_8H_{10}O$



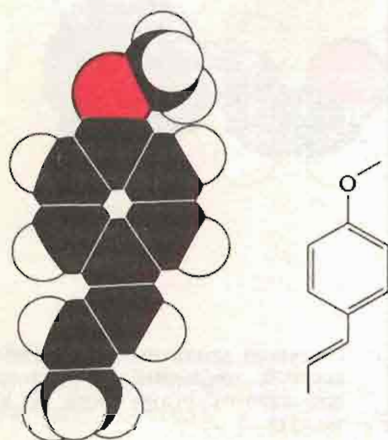
(120)



(121)

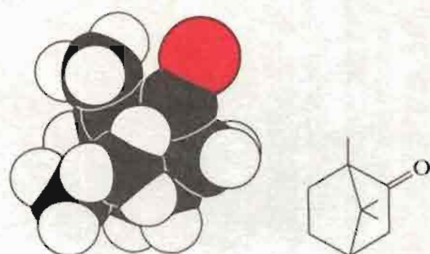
Гераниол содержится во многих эфирных маслах, в том числе в масле яванской травы *цитронелла* и (в виде эфиров) в гераниевом масле. Наиболее же изысканным источником гераниола являются розы; наряду с 2-фенилэтанолом именно он обусловливает аромат роз и может быть выделен из розовых лепестков. Теперь, вдыхая аромат розы, вы будете знать, какие молекулы посылают сигналы в ваш мозг. Однако пока еще далеко не ясно, что́ при этом происходит в головном мозге, каким образом возбуждаются наши эмоции и какова природа наслаждения.

АНЕТОЛ (122) $C_{10}H_{12}O$



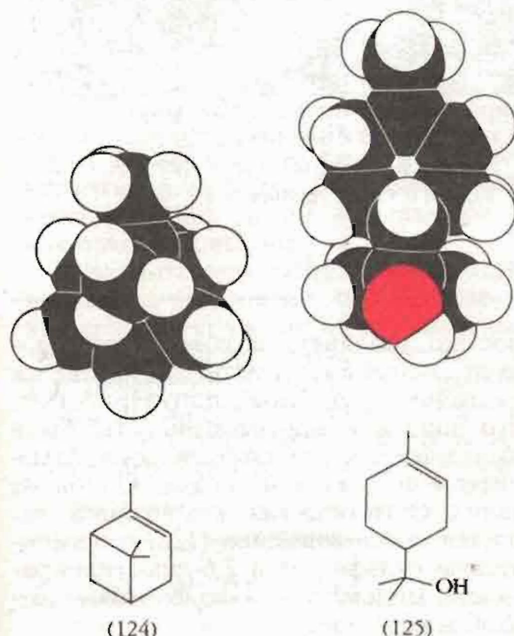
Анетол – активный компонент *анисового масла*, выделяемого из семян растения *Pimpinella anisum*. Анетол также вносит свой вклад в запах фенхеля и эстрагона. Близкое анетолу соединение – анетолтритион (в нем углеводородная цепь замкнута в цикл с участием атомов серы) – является одним из примерно сотни соединений, которые кажутся горькими одним представителям кавказских народов и индийцев и безвкусными – другим. Коренным жителям Африки, американским индейцам, китайцам и японцам подобная нечувствительность к вкусу анетолтритиона, вероятно, вообще не свойственна.

КАМФОРА (123) $C_{10}H_{16}O$



Белое кристаллическое вещество камфору выделяют перегонкой с паром из древесины стволов, корней и ветвей камфорного дерева (*Cinnamomum camphora*), растущего в Китае и Японии. Камфора применяется в медицине как средство, снимающее раздражение (подобно винтергреновому маслу), и как *противозудное средство*; в последнем случае действие камфоры, возможно, связано с тем, что она, как и ментол (97), избирательно активирует сенсоры холода. Ранее камфору применяли также как *аналептическое средство* (от греческого слова, означающего «восстанавливать»), т.е. как препарат, стимулирующий дыхательную систему. Действительно, камфора способствует более глубокому дыханию и повышению кровяного давления, однако в больших дозах она может привести к судорогам и остановке дыхания.

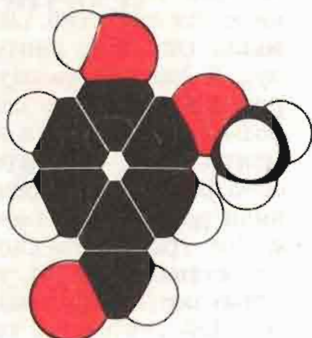
α-ПИНЕН (124) $C_{10}H_{16}$
α-ТЕРПИНЕОЛ (125) $C_{10}H_{18}O$

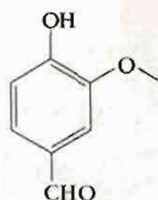


Молекула α-пинена очень похожа на молекулу камфоры (123) и отличается от нее только отсутствием атома кислорода; α-пинен–это углеводород. Если мысленно разорвать одну из связей неуклюжей центральной «рукоятки» молекулы α-пинена, то мы получим заготовку для молекулы α-терпинеола. Чтобы перейти к последней, достаточно к одному концу разорванной связи (к кольцу) присоединить атом водорода, а к другому–группу —OH.

Скипидар получают перегонкой с паром смолы, выделяемой различными видами хвойных деревьев, в особенности (в США) болотной сосны (*Pinus palustris*) и сосны Эллиотта (*P. elliottii*). Основной компонент скипидара–пахучий углеводород α-пинен. *Хвойное масло* также можно выделять из природных источников, однако обычно его получают обработкой α-пинена кислотами, в результате которой он превращается в α-терпинеол. Последний является главным компонентом хвойного масла и в основном обусловливает аромат можжевельника. Во многих средствах для удаления пятен в домашних условиях хвойное масло употребляется как душистое вещество и бактерицид.

ВАНИЛИН (126) $C_8H_8O_3$

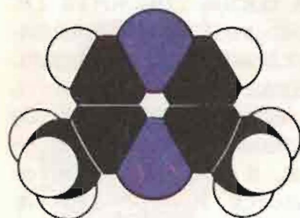


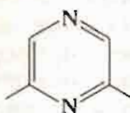


Ванилин является действующим началом *ванильного масла*, которое экстрагируют из высушенных и подвергшихся ферментации стручков орхидеи ванили (*Vanilla fragrans*), растущей в основном на Мадагаскаре, в Мексике и на острове Таити. В ходе ферментации ванилин образуется при распаде соответствующего гликозида* (103), в молекуле которого ванилин связан с остатком сахара. Ванилин – одна из наиболее широко применяемых вкусовых добавок к пищевым продуктам, и природные источники далеко не удовлетворяют все потребности. Поэтому большие количества ванилина получают путем синтеза, например окислением эвгенола (119).

По запаху ванилин можно обнаружить в чрезвычайно малых концентрациях, однако повышение его концентрации почти не сопровождается усилением эффекта – таковы особенности обоняния. Ванилин применяют в парфюмерии, в кондитерской промышленности [шоколад (127) – это, по сути дела, смесь ванилина и какао], а также для маскирования запаха некоторых пищевых продуктов. Ванилин в небольших количествах экстрагируется из дубовых бочек (изготовленных из европейских пород дуба *Quercus robur* или *Q. sessilis*, но не из американского *Q. alba*), в которых выдерживают вина, и вносит свой вклад в их букет.

2,6-ДИМЕТИЛПИРАЗИН (127) $C_6H_8N_2$





Начиная с тех давних времен, когда был изобретен *чокалатль* – напиток знати при дворе ацтекского правителя, обладавший, как думали ацтеки, афродизиакальным эффектом (т.е. способностью усиливать половое чувство), – вкус шоколада всегда пользовался настолько большой популярностью, что пищевая промышленность была вынуждена искать синтетические заменители его вкуса и запаха. Одной из таких синтетических композиций является смесь ванилина (126) с органическим сульфидом и 2,6-диметилпиразином, молекулярная модель которого изображена здесь.

Шоколад получают из ферментированных бобов растения *Theobroma cacao* (это название происходит от греческого выражения, означающего «пища богов»). После ферментации



Стручки растения какао (*Theobroma cacao*). Внутри стручков находятся бобы, которые после ферментации превращаются в основное сырье для получения шоколада.

бобы поджаривают для удаления летучих веществ, в том числе бутановой кислоты (39), и для разрушения таннинов (с. 180), затем измельчают и, наконец, смешивают с сахаром.

Сравнительно резкая температура плавления шоколада и вызываемое им холодящее ощущение во рту связаны с тем, что масло какао состоит из триглицеридов с очень близкими по длине углеводородными цепями, благодаря чему размягчение шоколада напоминает скорее плавление чистого твердого вещества, а не смеси различных соединений (с. 71). Порошок какао отличается от шоколада тем, что при его изготовлении из бобов какао частично отжимают масло; поэтому и в напитке какао не отделяется слой маслянистых веществ.

Стимулирующее действие шоколада обусловлено *теобромином*, который отличается от кофеина (152) только тем, что в его молекуле группа $N—CH_3$ заменена на группу N—H.

Запах животных

Животные обладают развитой системой химической сигнализации, при которой выделяемое одним животным вещество (называемое *феромоном*) вызывает ту или иную реакцию другого животного. Как мы уже не раз подчеркивали, такая реакция может быть обусловлена соседством центра обработки обонятельных сигналов в головном мозге с лимбической системой,

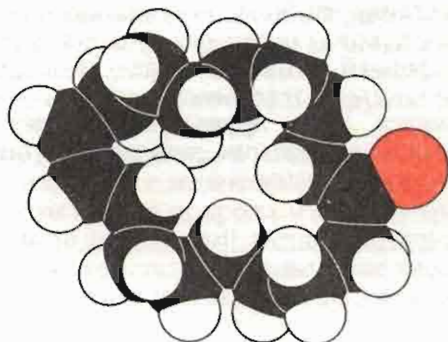
связанной с эмоциями. В этом случае химия непосредственно влияет на наши эмоции и поведение.

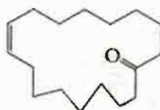
Животные, в том числе и человек, непрерывно выделяют через поры кожи и различные отверстия множество молекул. В испарениях человека обнаружено более трехсот различных веществ; интересно, что одним из основных компонентов этих веществ является изопрен (62). Впрочем, это не так уж и удивительно, если вспомнить, что из звеньев изопрена построена молекула витамина А.

Помимо выдыхаемого воздуха, наиболее очевидным выделением человека является высвобождение газов из кишечника. Ежедневно человек должен освобождаться примерно от 0,5 л кишечных газов, около половины которых приходится на азот (3) воздуха, поглощаемый вместе с пищей. Бóльшую часть второй половины кишечных газов составляет диоксид углерода (4), образующийся в результате метаболизма органических веществ под действием населяющих кишечник бактерий (в том числе *Escherichia coli*). В небольших количествах здесь образуются также метан (16) и молекулярный водород (H_2). Ни один из перечисленных до сих пор газов не обладает запахом, но в белках (с. 107) содержатся как атомы азота, так и, как правило, атомы серы. Когда бактерии принимаются за аминокислоты (73–75) этих белковых молекул, то с участием указанных атомов образуются обладающий резким запахом аммиак (7) и отвратительно пахнущий сероводород (101). Естественно, они и обусловливают запах отходящих газов, и хотя собственная лимбическая система* человека может не реагировать на такой запах, этого нельзя сказать о реакции находящихся неподалеку других людей. Количество газов может возрастать, если пища в непереваренном виде доходит до толстой кишки, как это часто бывает с некоторыми олигосахаридами (82), содержащимися в горохе и бобах. Усилению запаха способствует пища, богатая содержащими серу аминокислотами и другими сернистыми соединениями; таковы, например, некоторые виды капусты (*Brassica oleracea*), особенно брюссельская.

Часто источником исходящего от человека запаха являются теплые, влажные подмышечные впадины. Это также связано с бактериями. Действительно, населяющие наружную поверхность кожи *Streptococcus albus* выделяют молочную кислоту (33), повышая таким образом кислотность среды. Повышенная кислотность в свою очередь способствует активизации деятельности других бактерий, которые могут переваривать содержащиеся в поте органические вещества. Сам по себе пот практически не имеет запаха, но бактерии обогащают его аммиаком, сероводородом и родственными соединениями. Другой компонент подмышечного пота мужчин заслуживает более подробного рассказа. Этот компонент представляет собой гормон, по структуре очень близкий гормону, секретируемому в слюну хряком и провоцирующему брачное поведение свиноматки. Но и это еще не все. Тот же самый феромон выделяется и грибом, который знаком нам под названием трюфель и является плодовым телом грибов *Tuberales*. Поскольку трюфели – подземные грибы, их приходится искать в их симбиотической компании с корнями некоторых деревьев; такие поиски успешно ведут свиньи (и только расстраиваются, обнаружив грибы), а после тренировки – также собаки и козы. Можно только гадать, существует ли какая-либо связь между тем удовольствием, которое мы получаем от трюфелей, и возможным неосознанным удовольствием от своего собственного подмышечного пота.

ЦИВЕТОН (128) $C_{17}H_{30}O$





Циклическая молекула циветона не представляет собой идеальный круг; напротив, она может изгибаться, скручиваться (за исключением двойной углерод-углеродной связи) и принимать самые различные формы. Возможно, по этой причине она может взаимодействовать с разными обонятельными рецепторами. В частности, ее кольцо из 17 углеродных атомов очень хорошо соответствует рецептору мускусного запаха (с. 147).

Циветон обусловливает сладкий запах *цибетина* – мягких, жироподобных выделений перинеальной железы циветты (*Viverra civetta*). Цибетин, запах которого сначала кажется отвратительным, можно собрать. Выделяющие цибетин железы имеют большие размеры у самцов; они расположены между анальным отверстием и половыми органами. Циветон применяется в парфюмерии уже не одно столетие; в наше время бо́льшую часть циветона получают путем синтеза.

У живущей в центральной Азии кабарги (*Moschus moschiferus*) на животе есть небольшой мешочек, в котором в виде коричневого масла с сильным запахом накапливаются выделения, особенно во время гона. Это масло имеет сложный состав и включает холестерин (38), эфиры длинноцепочечных жирных кислот (36) и небольшие количества кетона *мускона*, циклическая молекула которого напоминает молекулу циветона. Именно

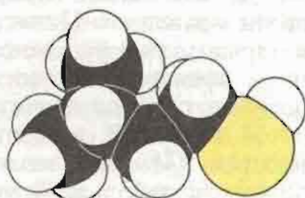


Циветты (*Viverra civetta*) живут в Африке и Малайзии. Циветты близки гиенам и вырабатывают циветон.

мускон обусловливает мускусный запах этих выделений.

В парфюмерии мускус используется в двух целях. Во-первых, благодаря специфическому запаху его включают в тяжелые, мускусные композиции типа восточных духов. Во-вторых, его применяют как *фиксатор запаха*; для этого достаточны настолько малые концентрации мускона, что его собственный запах уже не ощущается. Действие мускуса как фиксатора запахов основано на том, что он замедляет испарение наиболее летучих компонентов духов, поэтому духи кажутся симфонией запахов, а не последовательностью отдельных запахов, сменяющих друг друга во времени в порядке понижения летучести душистых компонентов.

3-МЕТИЛБУТАНТИОЛ-1 (129) $C_5H_{12}S$





Эту молекулу можно представить себе как молекулу соответствующего спирта (26), в которой атом кислорода заменен на атом серы. Такие соединения называют *тиолами*, или *меркаптанами* (потому что они способны связывать ионы ртути: «*mer*cury *cap*ture» по-английски означает «связывание ртути»). Этот тиол оправдывает репутацию сернистых соединений вообще

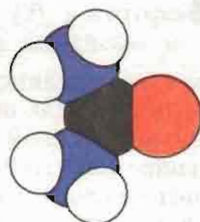


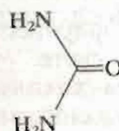
Эти скунсы, на тушки которых прикреплены музейные бирки, при жизни выделяли большие количества 3-метилбутантиола-1.

как веществ с отвратительным запахом [вспомните пахучие вещества чеснока (113) и лука (114)]. Действительно, именно 3-метилбутантиол-1 вырабатывает в больших количествах полосатый скунс (*Mephitis mephitis*). Анальные мешочки скунса, которые содержат выделения, сдобренные этим соединением, расположены в мышце, распрямляющей хвост животного; очевидно, в данном случае природа изобрела чрезвычайно экономный механизм, позволяющий сочетать распрямление хвоста с выпуском струи выделений в сторону противника.

Близкое соединение, отличающееся от 3-метилбутантиола-1 только тем, что в нем с атомом серы связана группа $—CH_3$, а не атом водорода, является одним из веществ, обусловливающих запах мочи рыжей лисы. Запах норки, горностая и хорька связан с аналогичными циклическими соединениями, в молекулах которых цепь изогнута таким образом, что находящийся на другом конце цепи атом углерода замещает атом водорода в группе —SH.

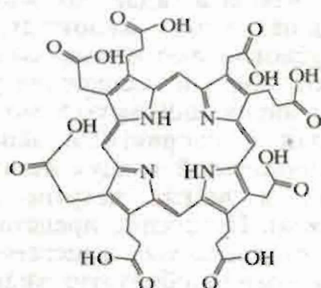
МОЧЕВИНА (130) CH_4ON_2



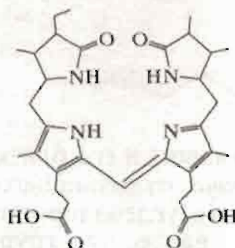


Мочевина – основной органический компонент мочи человека и конечный продукт расщепления аминокислот (73), из которых построены полипептидные цепи белков (76). Взрослый человек выделяет около 25 г мочевины ежедневно. При стоянии мочи микроорганизмы превращают мочевину в аммиак (7), обладающий хорошо известным резким запахом.

Мутность мочи крупного рогатого скота, лошадей и некоторых вегетарианцев обусловлена повышением щелочности среды за счет специфичности диеты и, как следствие, образованием осадков фосфатов кальция и магния. Золотистый цвет мочи связан с присутствием нескольких соединений, в том числе *уропорфирина* (*а*) и *стеркобилина* (*б*):



а



б

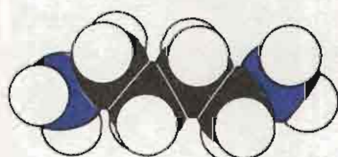


Пигмент красных перьев хохолка турако (на фотографии изображена *Musophaga rossae* Gould) по своему строению очень близок пигменту мочи человека.

Говорят, что моча флуоресцирует* в ультрафиолетовом свете. Отличающаяся своеобразным хохолком африканская птица *турако* синтезирует производное уропорфирина, в молекуле которого между четырьмя атомами азота располагается атом меди; это производное обусловливает красный цвет перьев хохолка.

Цвет фекалиев вызван главным образом стеркобилином, образующимся в результате ряда последовательных превращений. Первой стадией является разложение некоторых компонентов крови, потом следует их превращение в печени в желтый пигмент желчи *билирубин*, затем превращение билирубина в бесцветное соединение и, наконец, окисление* последнего в желто-оранжевый стеркобилин.

ПУТРЕСЦИН (131) $C_4H_{12}N_4$

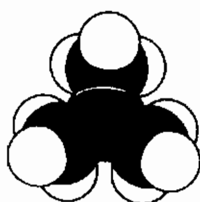




Названия этого амина и его близкого аналога *кадаверина*, отличающегося только тем, что в его углеводородной цепи содержится на одну группу $—CH_2—$ больше, говорят сами за себя (в английском языке «putrescence» и «cadaver» означают «гниение» и «труп» соответственно); едва ли нужно подробнее описывать их запах или упоминать о том, что эти амины присутствуют в гниющем мясе. В то же время путресцин и кадаверин вносят вклад и в запах живых животных, а частично обусловливают и запах спермы. Кроме того, оба эти соединения участвуют в формировании запаха мочи и вносят вклад в неприятный запах изо рта (выдыхаемый воздух иногда захватывает в легких летучие компоненты крови). Путресцин представляет собой кристаллическое вещество, а кадаверин – сиропообразную жидкость; и тот, и другой ядовиты и обладают отвратительным запахом.

Один из мономеров найлона-6,6 [гексаметилендиамин (71), т. е. диамин с шестью группами $—CH_2—$] является ближайшим аналогом кадаверина, поэтому в каком-то смысле можно сказать, что мы «одеваемся в запах смерти». Найлоновые изделия, однако, не пахнут гниющим мясом, потому что молекулы гексаметилендиамина связаны с другими молекулами и недоступны для органов обоняния.

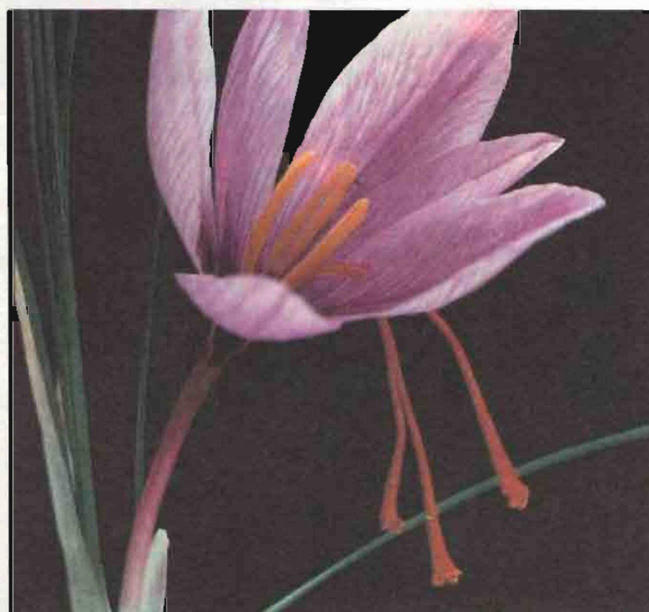
ТРИМЕТИЛАМИН (132) C_3H_9N



Молекула триметиламина – это молекула аммиака (7), в которой все три атома водорода заменены на группы $—CH_3$.

Триметиламин представляет собой газ, сжижающийся уже при +2°С и обладающий запахом протухшей рыбы. И в самом деле, когда вы нюхаете несвежую рыбу, вы ощущаете запах триметиламина, образующегося при действии ферментов и микроорганизмов на белки рыб. Особенно эффективно триметиламин из белков образуют ферменты, выделяющиеся при потрошении рыб. Этот амин выделяют также койоты и домашние собаки, которые по этой причине также иногда пахнут протухшей рыбой.

5 Зрение и цвет



Шафран (*Crocus sativus*).

Между рассматриваемым объектом и глазом существует физическая связь, поскольку в данном случае сигналом является луч света. В то же время окраска объекта часто имеет химическую природу. Определенные химические вещества являются также чувствительными сенсорами, которые реагируют на поступающий в наши органы зрения свет.

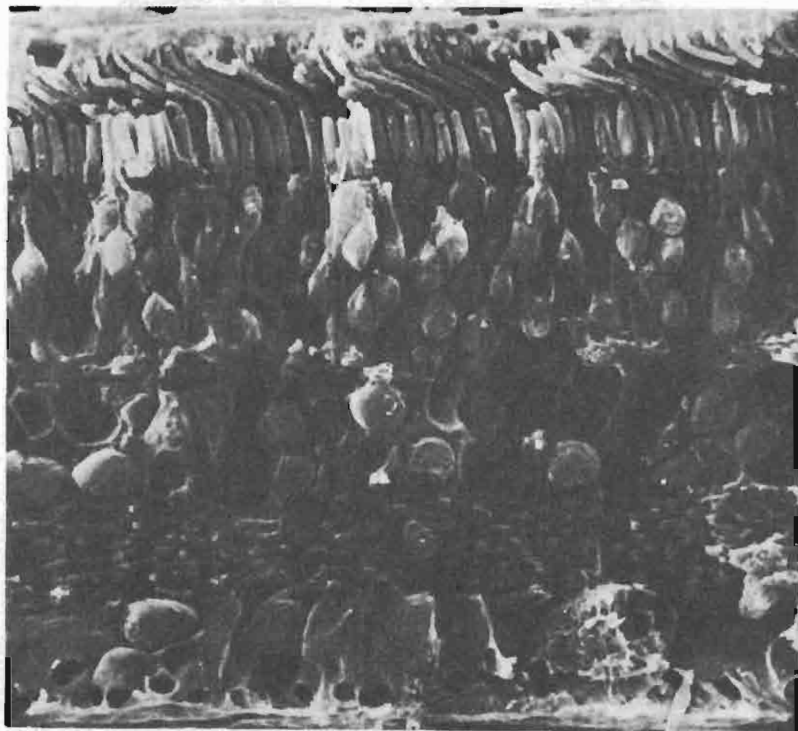
Естественная окраска многих предметов связана с определенными веществами; в этой главе вы узнаете, какие вещества находятся в цветочных лепестках, листьях и коже и обусловливают окраску цветов, деревьев и человека. Теперь, посмотрев на розу, вы будете знать, какие молекулы отвечают за ее цвет, оттенки и полутона. Вы узнаете, почему осенью листья меняют окраску и поймете судьбу окрашивающих их молекул. Вы также получите представление о событиях, которые происходят в наших органах зрения, когда они улавливают это

разнообразие красок. Вы узнаете, что зрение связано с передачей сигналов от молекулы к молекуле и что активированные молекулы, находящиеся в сетчатке глаза человека, затем посылают сигнал, который в глубинах нашего мозга воспринимается как цвет. Вы узнаете также, какие молекулы ответственны за цвет волос, мяса и жира и как одни люди стараются избавиться от своего цвета, а другие, наоборот, стремятся интенсифицировать цвет кожи искусственным или естественным путем.

Мы начнем с восприятия цвета и затем перейдем к молекулам, отвечающим за различные окраски. Читая любой раздел этой главы, вы не должны забывать, что многие вещества так или иначе реагируют на свет, потому что их электроны могут смещаться при поглощении световой энегии.

Зрение

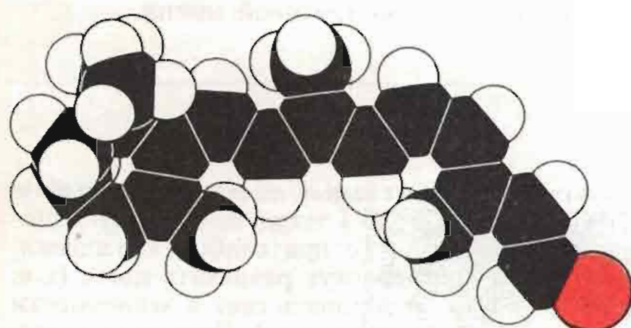
Хотя рецепторы глаза реагируют на физическое раздражение – свет различных длин волн, все дальнейшие процессы обнаружения, переработки и передачи соответствующих сигналов имеют химическую природу. Сетчатка глаза состоит из рецепторов двух типов, называемых *палочками* и *колбочками*. Около 1 млрд. палочек функционируют даже при слабом освещении, но они не могут различать цвета (т. е. дифференцировать свет в зависимости от длины его волны). Примерно 3 млн. колбочек выполняют свою функцию

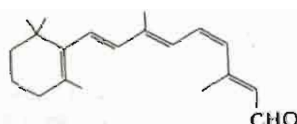


Сканирующая электронная микрофотография сетчатки глаза кролика. Палочки и колбочки видны в верхней части фотографии, а сферические образования в нижней части – это ганглии.

только при ярком освещении и именно эти рецепторы различают цвета. Действительно, существуют три вида колбочек, поглощающих только красный, только зеленый или только голубой свет и посылающих соответствующие сигналы в головной мозг. В каждом рецепторе есть чувствительные к свету молекулы, реакция которых на световое излучение и приводит в действие механизм передачи сигнала в мозг.

11-*ЦИС*-РЕТИНАЛЬ (133) $C_{20}H_{28}O$





Молекулы, по форме напоминающие молекулу ретиналя, не раз встретятся нам в этом и следующем разделах. Почему это так, вы вскоре узнаете. Ретиналь – большей частью углеводород, отличительной чертой которого является чередование простых и двойных углерод-углеродных связей. Углеводородная цепь завершается группой —CHO, типичной для альдегидов* (отсюда окончание «аль» в названии ретиналя).

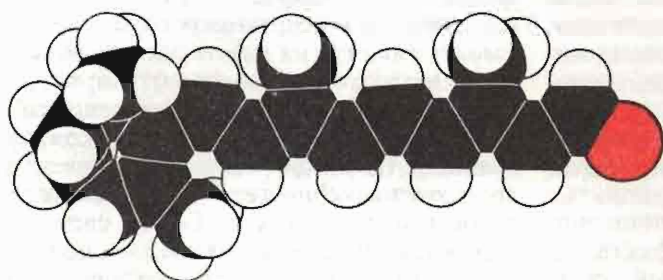
Чередование двойных и простых связей обусловливает две особенности молекулы ретиналя. Одна из них – это жесткость зигзагообразной углеводородной цепи, которая не может свернуться в клубок, типичный для молекул насыщенных углеводородов (20), и почти неподвижно закреплена в шестичленном кольце. Другая особенность ретиналя связана с относительной подвижностью электронов, которые сравнительно легко могут занимать измененные положения. По этой причине молекула ретиналя может поглощать энергию падающего света и какое-то время хранить ее в виде специфического распределения электронов. Важность группы —CHO, находящейся на конце цепи, обусловлена ее высокой реакционной способностью, благодаря которой она (а следовательно, и вся молекула ретиналя) может соединяться с другими, находящимися поблизости молекулами – в особенности молекулами белков.

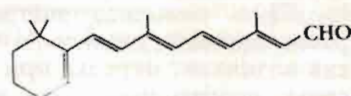
Молекула 11-*цис*-ретиналя – одна из тех молекул, которые поглощают падающий свет в палочках и колбочках глаза. В палочках молекула ретиналя связана с белком *опсином* в виде светочувствительного комплекса *родопсина*. Родопсин называют также *зрительным пурпуром*. В колбочках молекулы ретиналя связаны с тремя несколько другими опсинами, так что соответствующие комплексы поглощают свет только определенной длины волны – красный, голубой и зеленый. Ретиналь может быть возбужден и ультрафиолетовым излучением, но оно обычно поглощается желтым пигментом роговой оболочки глаза, благодаря чему мы

можем наблюдать только более длинноволновый «видимый» свет. Впрочем, иногда после удаления катаракты люди могут читать при ультрафиолетовом свете.

Нас не должно удивлять, что способность ретиналя и его комплекса с белком (родопсина) поглощать свет используется природой для извлечения энергии из солнечного света не только в зрении. Пурпурные несерные бактерии *Halobacterium halobium*, живущие обычно на ярком солнечном свету в очень солёных водах, которые примерно в 7 раз концентрированнее морской воды (такие условия создаются на берегах солёных озер и прудов), используют ретиналь (в виде бактериородопсина) почти так же, как на борту космических станций используются солнечные батареи. С помощью энергии, накопленной ретиналем, галобактерии освобождаются от избытка ионов водорода, что позволяет им синтезировать АТФ (98) из АДФ, а АТФ в свою очередь служит для обеспечения энергией той активности, в которой и заключается жизнь этих крохотных существ.

ТРАНС-РЕТИНАЛЬ (134) $C_{20}H_{28}O$





Молекула *транс*-ретиналя отличается от молекулы *цис*-ретиналя (133) только пространственным расположением групп и атомов возле одной из двойных связей, благодаря чему боковая цепь полностью распрямляется, сохраняя прежнюю жесткость. (Обсуждение *цис*- и *транс*-изомерии см. на с. 19.)

Когда на палочку или колбочку падает свет, он поглощается *цис*-ретиналем рецептора. Как и в случае других молекул, поглощение света вызывает смещение электрона. В данном случае происходит расщепление одной из двух электронных пар между двумя атомами углерода – там, где молекула *цис*-ретиналя согнута под прямым углом; иными словами, двойная связь внезапно превращается в одинарную. Теперь одна половина молекулы может вращаться относительно другой и *цис*-ретиналь, изменив форму, превращается в *транс*-ретиналь. При этом два электрона разделенной пары снова соединяются, т. е. вновь образуется двойная связь, и молекула принимает иную, но также жесткую форму. Это существенное изменение формы ретиналя влияет и на форму белковой молекулы опсина, в результате чего по зрительному нерву в мозг подается сигнал. После этого *транс*-ретиналь отщепляется от опсина, молекуле которого он уже не соответствует, и где-либо в другом месте вновь превращается в *цис*-ретиналь, который затем соединяется с опсином. Образующийся таким образом родопсин готов к приему следующей порции света.

Ретиналь является светочувствительным элементом органов зрения всех животных, способных распознавать

изображение; такие органы зрения имеются только у моллюсков, членистоногих и позвоночных, несмотря на то что они, возможно, прошли различные пути эволюционного развития. Упоминавшиеся выше галобактерии, хотя и принадлежат к другому царству живых организмов, также обладают рудиментарной способностью улавливать энергию света с помощью ретиналя. Все эти организмы взяли на вооружение именно ретиналь, поскольку он идеально выполняет все функции светочувствительного элемента. Ретиналь резко изменяет свою форму при превращении *цис*-изомера в *транс*-изомер; длина волны поглощаемого им света легко и в широких пределах модифицируется связанной с ним молекулой белка. Кроме того, *цис*-ретиналь химически достаточно устойчив и не изомеризуется в *транс*-форму в темноте (благодаря чему мы и не страдаем от ложных сигналов). Организмы могут синтезировать ретиналь из легкодоступных предшественников, в том числе из каротинов (136).

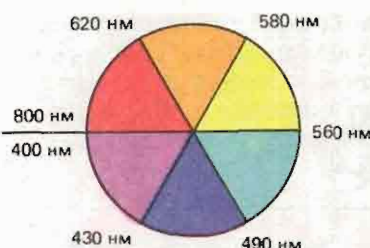
Листья растений, морковь и фламинго

Цвет многих веществ, в том числе описываемых в этом и следующем разделах, обусловлен *избирательным поглощением* (абсорбцией) света; принципиально иным механизмом появления окраски является эмиссия света* (с. 27), в том числе испускание света раскаленными телами. Чтобы понять, как возникает окраска при поглощении света, необходимо знать два факта.

Во-первых, обычный белый свет представляет собой смесь излучений всевозможных цветов. Раскаленные верхние слои Солнца порождают излучение с самыми различными длинами волн* и именно его мы воспринимаем как «белый» свет. Если последний лишить какой-либо составляющей, то свет принимает окраску. Так, отфильтровав оранжевый цвет, мы получим зеленовато-голубой, а отфильтровав зеленовато-голубой, получим оранжевый цвет. Цвет, возникающий при поглощении какого-либо цвета из белого, называют *дополнительным* (комплементарным) к последнему. Традиционно связь между различными цветами демонстрируют с помощью применяемого художниками *круга цветов*, на котором дополнительные цвета расположены друг против друга.

Во-вторых, важно то, что любое вещество поглощает свет только определенной длины волны. Если электроны данного вещества перегруппировываются так, что их новое расположение лишь немного отличается от нормального (невозбужденного), то вещество поглощает красный цвет, поскольку красное (длинноволновое) излучение является низкоэнергетическим. Если на такое вещество падает белый свет, то отражаемый веществом свет воспринимается как зеленый. Если же для перегруппировки электронов данного вещества необходимо много энергии, то оно поглощает только коротковолновую часть спектра, отвечающую высокоэнергетическому излучению. Коротковолновое высокоэнергетическое излучение имеет синий цвет, а отражаемый веществом свет воспринимается как оранжевый.

В этом отношении очень интересен зеленый цвет. На круге цветов он расположен напротив как красного, так и фиолетового, т.е. напротив того диапазона длин волн, где встречаются два противоположных конца видимого участка спектра. Следовательно, вещество может восприниматься как зеленое, если оно поглощает низкоэнергетический длинноволновый красный цвет или высокоэнергетический коротковолновый фиолетовый цвет, или оба эти цвета.

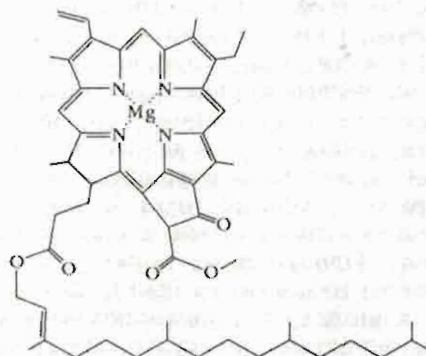


На используемом художниками круге цветов дополнительные цвета расположены друг против друга. Следовательно, если данное вещество из падающего на него света поглощает красную составляющую, то отраженный свет будет иметь дополнительный к красному, т. е. зеленый, цвет.

В следующем разделе мы рассмотрим соединения, отвечающие за ярко-красную, желтую и голубую окраску цветов растений. Желтая и оранжевая окраска других природных объектов часто обусловлена другими соединениями, называемыми *каротиноидами*; о них мы расскажем в этом разделе. Изучая строение этих соединений, полезно обратить внимание на общий для них элемент структуры; действительно, каротиноиды (а частично и хлорофилл) можно рассматривать как в основном сочетание нескольких изопреновых звеньев (62). В свете этих данных не должен вызывать удивления тот факт, что деревья выделяют каучук, который является полиизопреном (63), или что в выделениях кожи человека содержится изопрен (с. 162), из звеньев которого построена молекула витамина А. Запах растений часто обусловлен терпенами (с. 155), также построенными из изопреновых звеньев. Эти примеры еще раз демонстрируют экономичность искусства природы.

Здесь мы рассмотрим окраску каротиноидов, связанную со способностью света разрывать непрочные электронные пары в длинной цепи чередующихся простых и двойных связей. Переход одного из этих электронов на более высокоэнергетический уровень сопровождается поглощением света с определенной длиной волны (т. е. определенного цвета). Каротиноиды могут переходить от одного вида (жертвы) к другому (хищнику); таким образом создаются интересные взаимосвязи.

ХЛОРОФИЛЛ (135) $C_{55}H_{72}MgN_4O_5$



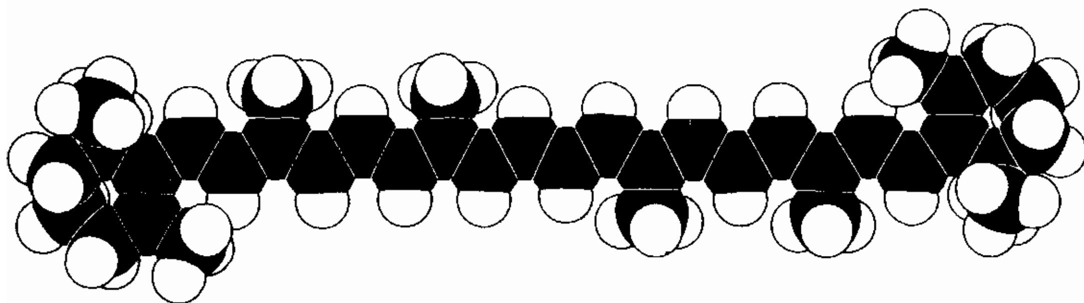
Зеленый цвет листвы любых растений обусловлен *хлорофиллом*, структура которого показана здесь. В центре молекулы хлорофилла расположен атом магния.

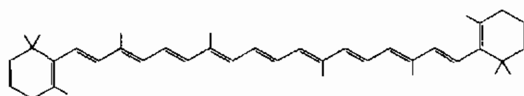
Эта чрезвычайно важная молекула поглощает как фиолетовую, так и красную составляющие видимого света; именно это и требуется для того, чтобы отраженный свет казался зеленым, и только по этой причине растения имеют зеленую окраску. Поглощаемый хлорофиллом свет является источником энергии для процесса *фотосинтеза*, в котором из диоксида углерода (4) и воды (6) образуются углеводы (79). Таким образом, молекула хлорофилла – это та антенна, с помощью которой зеленые растения улавливают солнечную энергию и тем самым открывают путь всем другим процессам и формам жизни.

Хлорофилл поглощает свет очень эффективно и может маскировать другие цвета. Некоторые из них проявляются осенью, когда молекулы хлорофилла разлагаются (с. 181). При варке или поджаривании растительных

пищевых продуктов расположенный в центре молекулы атом магния замещается на атом водорода. Такая замена сопровождается изменением количества энергии, необходимой для возбуждения электронов оставшейся части молекулы; поэтому подвергшиеся кулинарной обработке листья меняют окраску и иногда почти совсем теряют зеленый цвет.

КАРОТИН (136) $C_{40}H_{56}$





Молекула каротина – это углеводород, построенный из восьми звеньев изопрена (62). Мы будем рассматривать каротин как предшественник всех других молекул, обсуждаемых в этом разделе.

Наиболее удивительной особенностью строения каротина является длинная цепь чередующихся двойных и одинарных связей. Как мы уже говорили при изучении близкого соединения ретиналя (133), такое чередование связей имеет два важных последствия. Во-первых, чередующиеся связи отражаются на форме молекулы, которая становится жесткой и теряет способность изгибаться. Во-вторых, в растянутой цепи электроны связаны сравнительно слабо и могут легко возбуждаться даже под действием низкоэнергетического излучения. Поэтому каротин поглощает фиолетовую составляющую видимого света и кажется оранжевым. Другая особенность каротина связана с его углеводородной природой, благодаря чему он растворим в жирах, обеспечивающих близкое углеводородному окружение, но не в воде; по этой причине каротин концентрируется только в определенных органах и тканях организмов.

Каротин содержится в моркови, но желтый цвет ее сердцевины обусловлен частично окисленными производными каротина, называемыми *ксантофиллами*. По сути дела, хорошо знакомые нам оранжевые корнеплоды моркови – это сравнительно недавнее творение человека. Дикие предки нашей моркови имели пурпурные корнеплоды, окраска которых вызвана другими соединениями, рассматриваемыми в следующем разделе. Однако в мутантах моркови синтез этого пигмента был подавлен и в корнеплодах стали доминировать золотисто-желтые молекулы каротиноидов. Каротин, кроме того, вносит свой вклад в окраску плодов манго и хурмы. Светло-кремовый цвет молока и желтый цвет сливочного масла также большей частью обусловлены близкими каротину соединениями; такие же вещества добавляют и в маргарин, чтобы внешне он более походил на сливоч-



Цвет хурмы обусловлен каротином, а вяжущие свойства – таннином. По мере созревания плодов таннины переходят в нерастворимое состояние и вяжущие свойства ослабевают. Хурма принадлежит к растениям семейства эбеновых (Ebenaceae).

ное масло. Бледно-желтый цвет жира животных часто связан с каротином, который животные получают вместе с растительной пищей и который в силу своей углеводородной природы легко растворяется в жирах.

В фотосинтезирующих организмах каротин является обычным спутником хлорофилла. Его функция заключается, с одной стороны, в аккумулировании энергии солнечного света, не поглощенной хлорофиллом, а с другой – во взаимодействии с высокоэнергетическими молекулами кислорода и таким образом в защите растительных клеток от разрушения. Обычно в зеленом листе на каждые три молекулы хлорофилла приходится примерно одна молекула каротиноида. Следовательно, чем темнее зеленый лист, тем больше в нем каротиноидов. Желто-оранжевый цвет последних маскируется хлорофиллом вплоть до осени, когда молекулы хлорофилла распадаются и их запас в клетках листьев уже не возобновляется. Тогда более устойчивые каротиновые молекулы, а также некоторые другие пигменты (с. 181) проявляют свое умение поглощать свет, и лист становится желтым.

При сушке скошенной травы содержащиеся в ней молекулы каротина расщепляются до молекул ионона (109), который и придает сену его специфический запах.

Молекула *ликопина* – это, по сути дела, молекула каротина, в которой раскрыты оба кольца. Для ликопина характерен более глубокий красный цвет; ликопин, в частности, является основным пигментом плодов томатов (*Lycopersicon esculentum*). При созревании зеленых томатов имеющийся в незрелых плодах хлорофилл разлагается, а концентрация ликопина, напротив, возрастает, благодаря чему томаты краснеют. Окраска абрикосов обусловлена как ликопином, так и каротином.

Если в молекуле ликопина две концевые группировки частично окисляются до карбоксильных групп*, то образуется более короткая молекула *кроцетина*. Это соединение ответственно за цвет *шафрана* (от арабского "za'faran", что означает «желтый»); его, в частности, применяют для подкрашивания шафранового риса. Шафран получают из рылец цветков восточного крокуса (*Crocus sativus*).

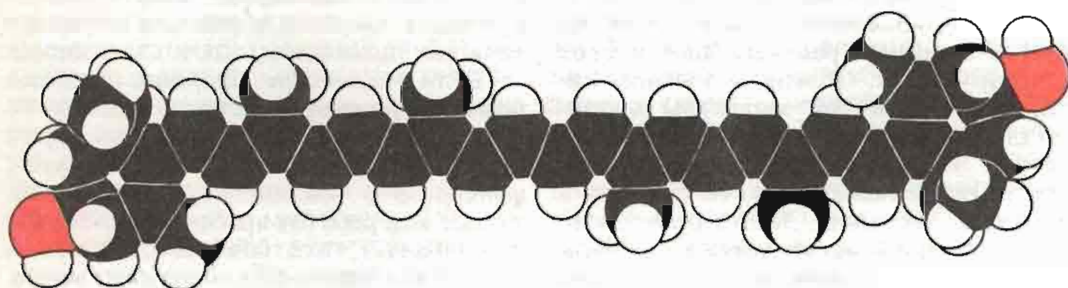
Близкое кроцетину соединение, отличающееся от него только чуть большей длиной цепи и тем, что одна из карбоксильных групп превращена в соответствущий метиловый эфир, называют *биксином*. Биксин является красным пигментом красителя *аннат-*



Окраска лепестков широко распространенного в Техасе растения *Gaillardia pulchella* обусловлена желтыми каротиноидами и фуксиново-красным антоцианином, обычно отсутствующим в кончиках лепестков. Сочетание этих пигментов окрашивает лепестки в кирпично-красный цвет.

то, который получают из мякоти семян тропического кустарника биксы американской (*Bixa orellana*) и применяют для окрашивания сыров, например красного лейчестерского сыра.

ЗЕАКСАНТИН (137) $C_{40}H_{56}O_2$





На примере зеаксантина мы впервые сталкиваемся с кислородсодержащими *ксантофиллами* и с кукурузой. Зеаксантин и родственные соединения очень широко распространены в природе и играют большую роль в создании золотистого цвета растительного мира. Зеаксантин и каротин окраши-

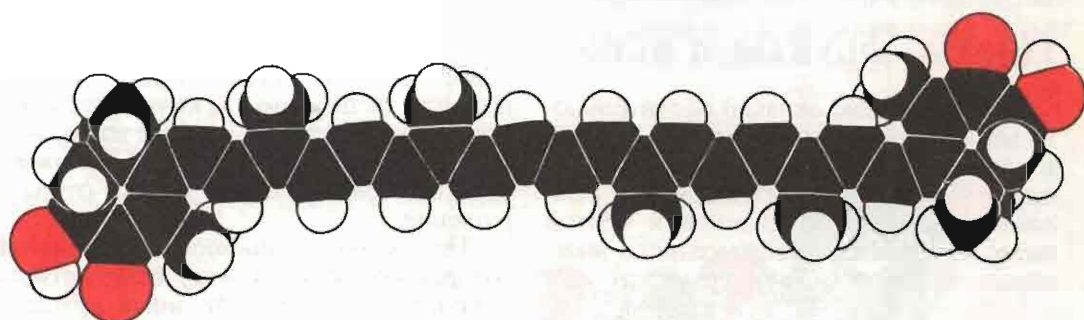


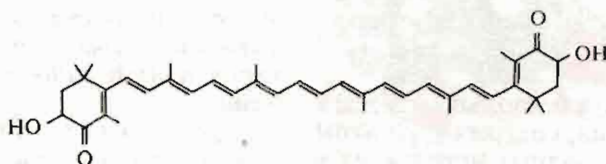
Желтая окраска кукурузных зерен обусловлена зеаксантином; на этом початке видны зерна, образовавшиеся в результате самоопыления (желтые) и перекрестного опыления с красной кукурузой. Окраска последней обусловлена антоцианином, маскирующим цвет зеаксантина.

вают зерна кукурузы (*Zea mays*) и вносят вклад в цвет плодов манго.

Зеаксантин участвует также в придании характерной окраски яичному желтку и апельсиновому соку; в последнем случае помимо зеаксантина красящим веществом является также *лутеин*, молекула которого отличается от молекулы зеаксантина только положением крайней правой двойной связи. При переваривании животными растительной пищи лутеин и зеаксантин растворяются в почти углеводородных жировых тканях и придают жиру животных желтоватый оттенок.

АСТАКСАНТИН (138) $C_{40}H_{52}O_4$





Наличие в молекуле астаксантина четырех атомов кислорода изменяет (по сравнению с каротином) количество энергии, необходимой для возбуждения электронов, поэтому астаксантин отличается от каротина и по цвету. Для астаксантина характерна розовая окраска (хотя его название происходит



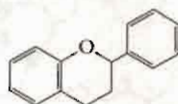
Вареные креветки. Изменение окраски обусловлено разрушением комплекса астаксантина с белком и образованием свободного астаксантина.

от греческого выражения, означающего «желтый цветок»); он отвечает за цвет мышц лососевых рыб. Астаксантин содержится также в панцирях ракообразных, в том числе омаров и креветок; в живых организмах, однако, окраска астаксантина не проявляется, поскольку его молекулы окружены белком, придающим панцирю черноватый оттенок. При варке омаров или креветок белковая цепь раскручивается, высвобождается молекула астаксантина и омар (или креветка) становится красным.

Астаксантин, лишенный двух групп —OH, называют *кантаксантином*. Это соединение обусловливает окраску американских фламинго, которые получают красящие вещества вместе с их обычной пищей. Содержащиеся в неволе фламинго теряют свою великолепную окраску, если их не подкармливать необходимым количеством богатых каротиноидами креветок.

Цветы, фрукты и вино

Многие яркие окраски растительного мира нашей планеты весной, осенью и летом обусловлены соединениями одного класса – так называемыми *флавоноидами*. Их отличительной чертой является наличие изображенного ниже общего элемента структуры

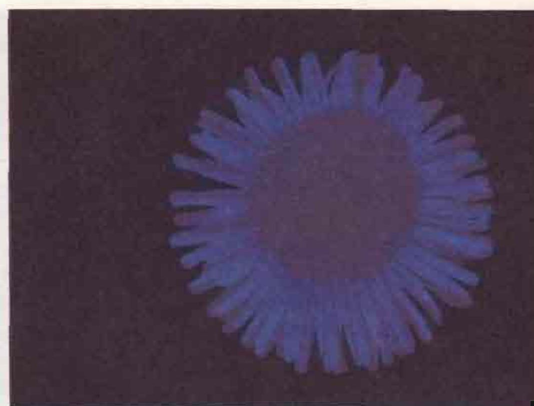


состоящего из двух бензольных колец и еще одного кольца, содержащего атом кислорода. В природных источниках в большинстве случаев флавоноиды существуют в виде гликозидов* (т.е. связаны с молекулами углеводов), но здесь на молекулярных моделях мы не будем изображать углеводную часть молекулы. Флавоноиды содержатся в листьях растений, а также в цветочных лепестках. Находящиеся в листьях флавоноиды выполняют важную функцию, поглощая ультрафиолетовое излучение и таким образом защищая генетический материал и белки клетки от разрушения.

На основе флавоноидов природа создает богатую палитру посредством присоединения тех или иных групп к различным положениям указанного выше общего элемента структуры, связывания с этими группами разных сахаров и изменения кислотности окружения.

Другие живые существа могут различать гораздо больше цветов. Органы зрения пчел, например, воспринимают и ультрафиолетовое излучение*, поэтому пчелы видят многокрасочную картину там, где мы улавливаем только один цвет. Примером может служить цветок блошницы дизентерийной





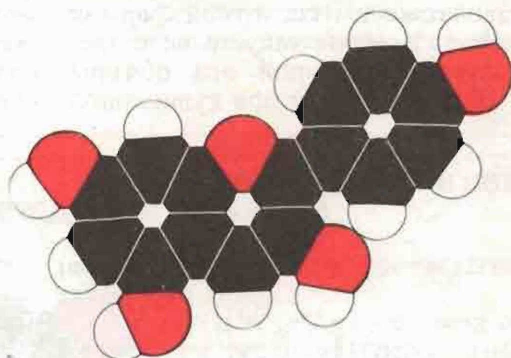
Человеческому глазу цветок блошницы дизентерийной (*Pulicaria dysenterica*) кажется желтым, но если бы наш глаз, как органы зрения пчел, был чувствительным к ультрафиолетовому излучению, то этот цветок казался бы фиолетовым.

(*Pulicaria dysenterica*), который кажется нам просто желтым. Напротив, для пчел, которые воспринимают отраженные ультрафиолетовый и желтый цвета, эти цветки имеют фиолетовую окраску.

Если животные вместе с кормом потребляют цветочные пигменты, то иногда они также приобретают способность поглощать ультрафиолетовое излучение, что может сопровождаться серьезными расстройствами. Так, если крупный рогатый скот пасется на лугах, на которых растет желтый зверобой пронзеннолистный (род *Hypericum*), цветочный пигмент в конце концов оказывается в верхнем слое кожного покрова животных. Здесь он активно поглощает ультрафиолетовое излучение и инициирует химическую реакцию, в результате которой кожа животного воспаляется; в особо серьезных случаях такое воспаление может привести к смертельному исходу.

ПЕЛАРГОНИДИН (139) $C_{15}H_{11}O_5$





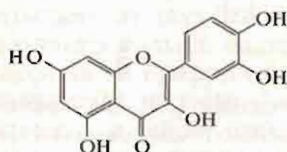
Пеларгонидин является простейшим представителем *антоцианидинов* – основного типа рассматриваемых здесь флавоноидов. Если с молекулой антоцианидина связана молекула сахара, например глюкозы (79), то такое соединение называют *антоцианином* (от греческого выражения, означающего «голубой цветок»). В большинстве случаев красный, пурпурный и голубой

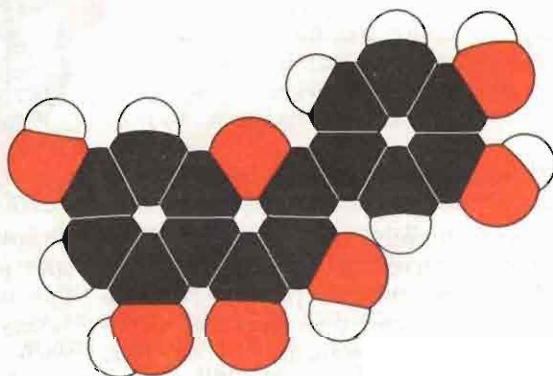
цвета растительного мира обусловлены антоцианинами (в основе красного цвета свеклы и бугенвиллии лежат другие соединения, называемые *бетацианинами*). Сам пеларгонидин является пигментом цветов обычной герани (род *Pelargonium*), а отчасти также спелых плодов малины и земляники.

Другой антоцианидин с двумя группами —OH на правом бензольном кольце, называемый *цианидином*, придает растениям фиолетовую окраску; он обусловливает цвет спелой ежевики, а отчасти также черной смородины, малины, земляники, вишни и кожуры яблок. Цвет цианидина меняется в зависимости от кислотности окружения: в кислой среде он красный, а в щелочной * – синий. И здесь природа демонстрирует очень экономичный подход; действительно, совершенно различная окраска голубого василька (*Centaurea cyanus*) и красного мака (*Papaver rhoeas*) обусловлена, по сути, одним и тем же пигментом (см. рисунок на с. 11). Дело в том, что сок василька слегка щелочной; в такой среде молекула цианидина теряет атом водорода и синеет. Напротив, сок мака кислый; в среде, обогащенной ионами водорода, молекула цианидина присоединяет один из них и приобретает красный цвет. Так, красный цвет богатого щавелевой кислотой ревеня обусловлен кислотной формой цианидина. Красная капуста не теряет свою окраску, которой она обязана тому же цианидину, и при кулинарной обработке, если среда достаточно кислая. После опыления цветочные лепестки иногда изменяют кислотность своего сока, а следовательно, и окраску, после чего цветки уже не привлекают насекомых. Если в молекулу цианидина вместо группы —OH ввести группу —OCH_3, то мы получим молекулу *пеонидина* – пигмента цветов пиона (род *Paeonia*). Пеонидин, кроме того, является одним из красящих веществ плодов вишен и винограда.

В бокале вина можно обнаружить цвета весны, лета и осени. Цвет красного вина обусловлен антоцианидинами. При выдерживании вина антоцианидины реагируют с другими, большей частью бесцветными и горькими флавоноидами, которые также содержатся в вине; они известны под общим названием *таннины*. В результате такой реакции таннины связываются, а вкус вина улучшается. В еще более старых красных винах реакция между антоцианидинами и таннинами заходит настолько далеко, что все красные антоцианидины связываются и вино приобретает коричневую окраску, свойственную таннинам. Окраска белых вин отчасти обусловлена кверцетином (140), который при старении вина окисляется и приобретает более темный коричневый оттенок. Совсем молодое белое вино может иметь зеленоватый оттенок, связанный с присутствием небольших количеств хлорофилла (135), не разрушившегося при брожении.

КВЕРЦЕТИН (140) $C_{15}H_{10}O_7$







В зеленых листьях хлорофилл маскирует цвет каротинов, антоцианинов и флавонолов. Осенью, когда хлорофилл разрушается, проявляются желтый, оранжевый и красный цвета этих пигментов.

Кверцетин также является флавоноидом, но он относится к числу так называемых *флавонолов*, а не антоцианидинов (у флавонолов есть еще один атом кислорода в кольцевой системе). Желтый кверцетин – основной пигмент красильного дуба (*Quercus tinctoria*). Кверцетин содержится и в листьях многих растений, но обычно его цвет маскируется хлорофиллом (135) и проявляется только после разложения последнего осенью.

Некоторые флавонолы бесцветны (для глаза человека); все они защищают листву, поглощая опасное ультрафиолетовое излучение. В то же время флавонолы не поглощают свет с длинами волн, отвечающими голубому и красному цвету, и поэтому не препятствуют процессу аккумулирования световой энергии хлорофиллом. Осенью, когда хлорофилл разрушается, бесцветные флавонолы теряют атом кислорода, связанный с кольцом, и таким образом превращаются в антоцианидины, например в алый пеларгонидин (139). Именно благодаря этому превращению, заключающемуся всего лишь в потере одного атома кислорода, мы можем наслаждаться божественной красотой золотой осени.

Если в молекуле кверцетина убрать группу —OH, связанную с гетероциклическим кольцом, то мы получим молекулу *лутеолина*. Последний может служить примером растительных пигментов другого типа – так называемых *флавонов*. Лутеолин является основным желтым пигментом хризантем.

Коричневые тона, повреждения и загар

Не все предметы имеют яркую окраску, а некоторые белые (в неповрежденном виде) объекты и материалы темнеют при механическом или ином повреждении. Впрочем, кожа человека иногда имеет коричневый оттенок и без какого бы то ни было повреждения. Волосы человека редко имеют естественную яркую окраску, если за ними не ухаживают с помощью специальных средств в соответствии с запросами моды.

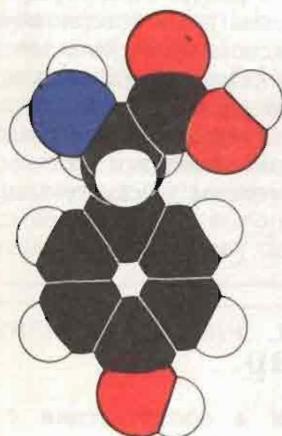
Продукты коричневого цвета образуются при реакции углеводов (79) с белковыми аминокислотами (73). Это превращение, называемое *реакцией Майяра*, обычно происходит при нагревании смеси двух указанных веществ и приводит к очень сложным смесям, состоящим из множества сое-

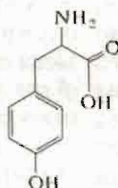
динений. При этом не только изменяется цвет смеси, но и образуются соединения, обладающие специфическим вкусом и запахом, так что потемнение продукта при тепловой обработке сопровождается и изменением его вкусовых качеств. При выпечке хлеба, например, реакция Майяра происходит на его горячей, сухой корочке; при этом некоторые наиболее подвижные продукты реакции проникают и внутрь булки. Реакция Майяра происходит также при кипячении кленового сиропа за счет взаимодействия содержащихся в сиропе сахаров и аминокислот; чем продолжительнее кипячение, тем глубже протекает реакция и тем темнее становится сироп. Темный цвет пива отчасти может быть связан с реакцией неперебродивших сахаров с аминокислотами. Поджаривание кофейных зерен, бобов какао и различных орехов также сопровождается изменением вкуса и цвета благодаря реакциям между входящими в их состав углеводами и белками.

Общеизвестно, что свойственная *карамели* коричневая окраска возникает и при нагревании чистой сахарозы (81). В этом случае причиной потемнения является не реакция Майяра (поскольку в сахарозе нет аминокислот), а очень сложные реакции разложения и конденсации, индуцированные высокой температурой. При разложении сахарозы образуются и небольшие молекулы, обладающие специфическим вкусом и запахом, в том числе акролеин (102); они вносят свой вклад и во вкус карамели.

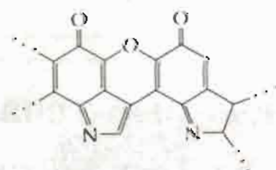
В природе коричневый и черный цвета часто связаны с одним пигментом – *меланином*, который мы и рассмотрим в первую очередь.

ТИРОЗИН (141) $C_9H_{11}O_3N$
МЕЛАНИН (142)





(141)



(142)

Тирозин – природная аминокислота *, входящая в состав многих белков. Тирозин является также исходным веществом для синтеза в организме некоторых соединений, участвующих в передаче сигналов от одной нервной клетки к другой. Здесь же для нас наиболее интересен тот факт, что тирозин – предшественник меланина.

Под влиянием ферментов молекулы тирозина полимеризуются, образуя молекулу меланина, структура фрагмента которой здесь изображена. В чередующихся одинарных и двойных

связях меланина электроны удерживаются довольно слабо и поэтому могут возбуждаться под влиянием света любой длины волны. Следовательно, весь падающий на меланин свет поглощается и содержащий меланин предмет кажется черным. Меланин связывается с белковыми молекулами и концентрируется в гранулах, цвет которых может изменяться от желтого до коричневого и даже до черного.

Меланин отвечает за пигментацию кожи и волос человека [за исключением рыжих волос, цвет которых обусловлен железосодержащим пигментом трихозидерином, а также волос, обесцвеченных пероксидом водорода (14), который разрушает двойные связи меланина]. Он также образует темный фон, на котором отчетливее выделяются цвета, обусловленные рассеянием света (например, в радужной оболочке глаза). В организмах всех людей, независимо от цвета их кожи, имеется примерно одинаковое число клеток, продуцирующих меланин, но у темнокожих эти клетки значительно активнее.

Меланин используется хамелеоном для изменения окраски своей кожи; при этом меланин подается по особым каналам к коже животного, где он маскирует более яркие пигменты, лежащие в глубоких слоях его кожного покрова. Другие животные, в том числе осьминоги и родственные виды, могут внезапно потемнеть; механизм такого потемнения заключается в диспергировании меланиновых гранул, причем повторное формирование гранул меланина сопровождается посветлением кожи животного.

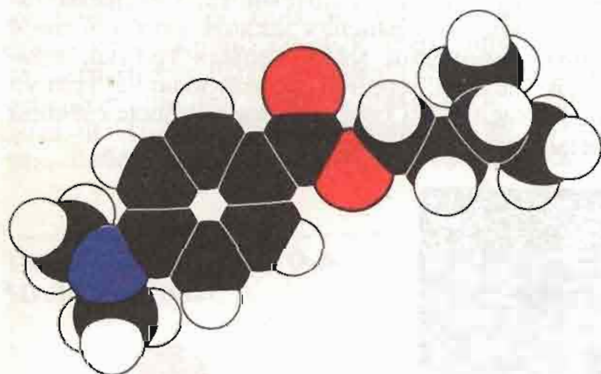


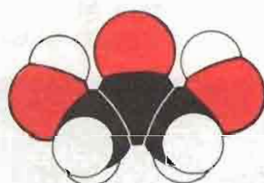
Осьминог (*Octopus vulgaris*) относится к числу животных, способных изменять свою окраску с помощью меланина.

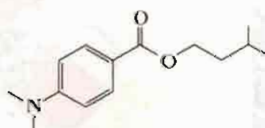
Меланины несколько иного состава образуются при повреждении фруктов и овощей; в таких случаях после разрушения клеточных стенок выделяется фермент *фенолоксидаза*, действующий на содержимое плодов. Этого фермента нет в цитрусовых, дынях и томатах, поэтому они при повреждении темнеют не так быстро. Меланин плодов отличается от меланина животных природой своего предшественника, который, хотя и содержит, подобно тирозину, связанную с бензольным кольцом группу —OH (т.е. является фенолом *), не обязательно должен быть аминокислотой.

Темный цвет чая обусловлен аналогичными меланиноподобными полимеризованными фенолами.

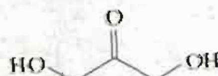
АМИЛДИМЕТИЛАМИНОБЕНЗОАТ (143) $C_{14}H_{21}O_2N$
ДИГИДРОКСИАЦЕТОН (144) $C_3H_6O_3$







(143)



(144)

Помимо покраснения кожи ультрафиолетовая составляющая солнечного света вызывает два типа загара. Один тип загара проявляется сразу же, но исчезает через несколько часов (у трупов этот тип загара держится значительно дольше); он обусловлен повреждением молекул, из которых образуется меланин. Более устойчивый загар, связанный с биохимическими процессами (и поэтому не возникающий у трупов), индуцируется более узким диапазоном длин волн ультрафиолетового излучения. Этот загар обусловлен повышением активности образующих меланин клеток, расположенных в более глубоких слоях кожного покрова; продукт жизнедеятельности этих клеток становится заметным обычно примерно через сутки, когда он достигнет поверхности кожи. Меланин действует подобно флавоноидам растений (139), защищая ДНК клеток от повреждения.

Аминобензоат является типичным представителем соединений, которые содержатся в *кремах, предохраняющих от солнечных ожогов*; здесь их роль заключается в поглощении ультрафиолетового излучения с такими длинами волн, которые озоновый слой (5) не может задерживать. Вообще говоря, нельзя добиться устойчивого загара

без солнечного ожога, поскольку последний индуцирует образование меланина. Защитные кремы снижают дозу опасного излучения, получаемую кожей, так что образование меланина может происходить параллельно с поглощением кожей солнечной радиации.

Кремы для быстрого загара отсекают все излучение, вызывающее солнечные ожоги (а следовательно, и настоящий устойчивый загар), и обеспечивают только загар первого типа – мгновенно проявляющееся потемнение кожи, связанное с процессами деструкции веществ, из которых образуется меланин, и индуцированное широким спектром излучения. Эффект таких кремов часто усиливают за счет включения в их состав специальных красителей, например дигидроксиацетона. Последний реагирует с аминокислотами, находящимися в наружных слоях кожного покрова, и окрашивает их в коричневый цвет; это превращение аналогично реакции Майяра, происходящей при высокотемпературной обработке пищевых продуктов. Такой загар, однако, весьма эфемерен, поскольку он пропадает, как только смываются или стираются окрашенные клетки.

6 Польза и вред



Цветы и спелые плоды кофе.

Один из важнейших вкладов химии в благосостояние человечества заключается в разработке и производстве лекарственных препаратов. Сейчас мы знаем, каким образом действуют некоторые из этих препаратов, и можем выяснить связь между структурой молекул и их влиянием на организм человека. Некоторые лекарства снимают боль, другие успокаивают или подавляют депрессивное состояние. Эффект лекарственных препаратов третьего типа противоположен; они вызывают эйфорию, причем иногда у человека развивается привыкание к таким веществам и в конце концов они разрушают его организм. К несчастью, химики – иногда случайно, а иногда и намеренно – синтезируют не только полезные, но и вредные вещества. Было бы несправедливо замалчивать опасные результаты их работы и описывать только те соединения, которые

оказывают благоприятное воздействие на человека. Поэтому здесь в качестве примера мы упомянем о нескольких изобретениях, имевших пагубные последствия.

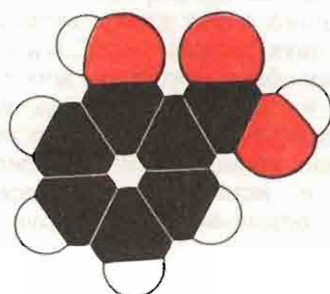
К числу положительных результатов работы химиков следует отнести их сотрудничество с биологами при расшифровке тайн жизни путем выяснения простых закономерностей, из которых складывается такое чрезвычайно сложное явление, как жизнь. Сейчас химики располагают возможностями и методами, позволяющими заглянуть в самую суть явлений. Вместо краткого резюме впечатляющих результатов выяснения закономерностей природы в последнюю главу книги включен рассказ о двух соединениях. Эти соединения способны поразить воображение читателя; действительно, на примере этих веществ вы увидите, что на молекулярном уровне различие между мужчиной и женщиной сводится всего лишь к одной метильной группе!

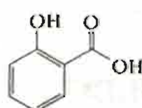
Обезболивающие средства и транквилизаторы

Обезболивающие средства (анальгетики) можно разделить на две группы. Анальгетики первой группы действуют на периферии организма, в центре возникновения болевого ощущения и подавляют болевые сигналы в самом их источнике. Анальгетики второй группы действуют на центральную нервную систему и изменяют процесс обработки сигналов, которые поступают в головной мозг по болевым нервам (с. 136). Для многих анальгетиков второй группы характерны неблагоприятные побочные эффекты, в том числе привыкание и способность вызывать общую депрессию. Напротив, к анальгетикам, действующим на периферические центры, человек не привыкает; такие препараты не влияют непосредственно и на настроение человека.

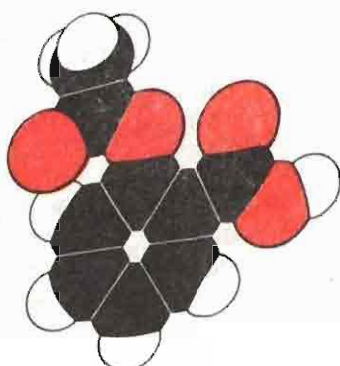
Некоторые продающиеся в аптеках слабые анальгетики (из числа не вызывающих привыкания) по своей структуре напоминают аспирин. Обычно они являются производными салициловой кислоты. Название последней происходит от латинского названия серебристой ивы *Salix alba*, поскольку салициловая кислота [в виде гликозида* *салицина*, т. е. в сочетании с молекулой сахара (79)] содержится в коре этого дерева. Прежде для ослабления болей применяли экстракт коры, например, в составе винтергренового масла (123). Аналогичные лекарственные свойства экстрактов листьев и коры многих других деревьев и кустарников объясняются наличием того же вещества или близких соединений.

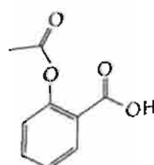
САЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА (145) $C_7H_6O_3$
АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА (146) $C_9H_8O_4$





(145)





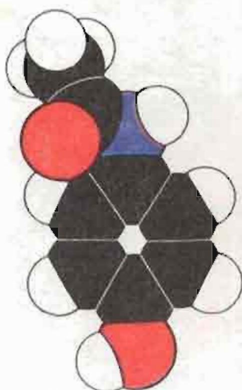
(146)

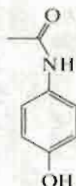
Салициловая кислота является предшественницей нескольких анальгетиков, в первую очередь ацетилсалициловой кислоты, более известной под названием *аспирин* (в отдельных странах «аспирин» – торговое название, но в большинстве стран этот термин употребляют как родовое название). Аспирин был открыт в 1899 г., но механизм его действия долгое время оставался невыясненным. В настоящее время считают, что аспирин ингибирует фермент *простагландинциклооксигеназу* и тем самым замедляет синтез *простагландинов*. Простагландины – это гормоны, действующие вблизи места их секреции и участвующие в различных процессах организма, в том числе в модификации сигналов, передаваемых через синапсы (связи между нервными клетками), в особенности сигналов боли.

Простагландины, возможно, играют важную роль в расширении кровеносных сосудов, которое вызывает головные боли (если эти сосуды внутричерепные) или мигрень (если эти сосуды расположены на наружной поверхности черепа). В таких случаях механизм обезболивающего действия аспирина и других местных анальгетиков может быть связан с ингибированием синтеза простагландинов, которые могут как вызывать боль, так и способствовать передаче соответствующих сигналов. Причиной зигзагообразных линий, которые часто «видят» страдающие мигренью, является сужение кровеносных сосудов в части мозга, отвечающей за зрение. Поскольку причины этого явления и головной боли различны, указанный эффект можно снять независимо с помощью небольших доз сосудорасширяющих препаратов (например, амилнитрита).

В состав запатентованной рецептуры *Алка-Зельцер* (для приготовления сельтерской воды) входят аспирин, безводная лимонная кислота (91) и бикарбонат натрия ($NaHCO_3$). Когда смесь этих веществ добавляют к воде, аспирин (как кислота) превращается в более растворимую натриевую соль и вместе с лимонной кислотой разлагает бикарбонат до диоксида углерода (4); в результате получается шипучий напиток с приятным вкусом.

ПАРА-АЦЕТАМИНОФЕНОЛ (147) $C_8H_9O_2N$

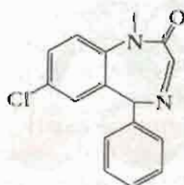


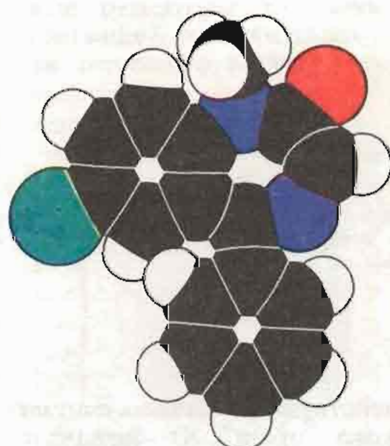


Обезболивающий эффект лекарственных препаратов типа *пара*-ацетаминофенола был обнаружен случайно, когда по ошибке в лекарство было добавлено небольшое количество *ацетанилида* (его молекула отличается от представленной здесь только отсутствием группы —OH). Ацетанилид, однако, токсичен, поэтому химики принялись за поиск менее вредных близких соединений. Одним из таких веществ является *пара*-ацетаминофенол, более известный под названиями *парацетамол* или *тиленол* (торговое название). Фактически в организме человека ацетанилид превращается в парацетамол, который и обладает обезболивающим действием; параллельно небольшое количество ацетанилида трансформируется в *анилин* (производное бензола, в молекуле которого один атом водорода заменен на группу $—NH_2$), являющийся токсичным агентом.

Обратите внимание на сходство молекул *пара*-ацетаминофенола и ацетилсалициловой кислоты (146) – аспирина. Хотя они построены из различных атомов, тем не менее их формы близки, поскольку группа —NH— аминофенола занимает место атома —O— в молекуле аспирина. Эти родственные соединения распознаются одним и тем же ферментом, отвечающим за биосинтез простагландинов; поэтому действие парацетамола также основано на ингибировании синтеза простагландинов.

ДИАЗЕПАМ (148) $C_{16}H_{13}ON_2Cl$





Очень часто причиной бессонницы является состояние общего беспокойства, связанное с повышенной активностью нейронов лимбической системы* – отдела мозга, связанного с эмоциями. Повышенная активность может распространяться и на *ствол мозга* (наиболее примитивную его часть) и тем

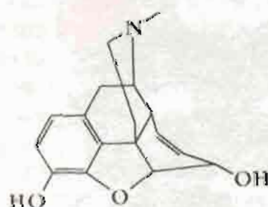
самым поддерживать состояние бодрствования.

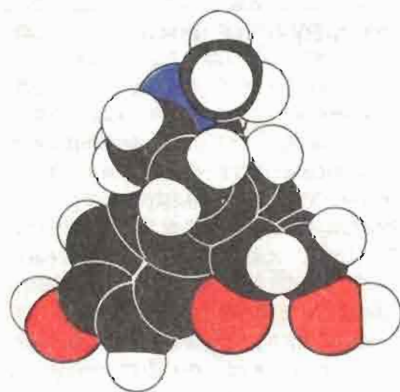
Соединения, называемые *бензодиазепинами*, связываются с молекулами белков в синапсах и повышают способность нейромедиатора ГАМК (28) соединяться с соседними центрами той же белковой молекулы. Как мы уже говорили при обсуждении действия этанола как депрессанта (с. 58), ГАМК ингибирует передачу нервных импульсов; следовательно, молекулы бензодиазепинов интенсифицируют такое ингибирование. Связывающих бензодиазепины центров особенно много в лимбической системе, поэтому в присутствии бензодиазепинов подавляется аномально высокая активность этой системы, которую мы ощущаем как беспокойство, беспричинный страх и чрезмерно возбужденное состояние. Короче говоря, бензодиазепины являются специфическими успокаивающими (седативными) препаратами.

У человека может развиться небольшое привыкание к бензодиазепинам, но токсичность этих препаратов очень низка. Другое дело, если человек одновременно принимает бензодиазепины и этанол; эти вещества связываются с соседними центрами одного и того же белка и при совместном действии могут настолько сильно изменить форму этого белка, что его сродство к ГАМК резко возрастет. Это в свою очередь вызовет чрезвычайно сильное ингибирование нервной активности и в конце концов может привести к летальному исходу.

К бензодиазепинам относится диазепам, структура которого изображена здесь; он поступает в аптеки под названием *валиум* и применяется в качестве транквилизатора и миорелаксанта (средства для расслабления мышц). Если в молекуле диазепама атом хлора заменить на группу $—NO_2$, а $—N—CH_3$ на $—NH$, то мы получим молекулу *нитразепама* (*могадона*). Очень близкую структуру имеет и другой транквилизатор – *хлордиазепоксид* (*либриум*).

МОРФИН (149) $C_{17}H_{19}O_3N$





Морфин – действующее начало *опиума* (от греческого "opion", что означает «маковый сок»), который представляет собой молочно-белую жидкость, выделяемую из незрелых семенных коробочек мака (*Papaver somniferum*).

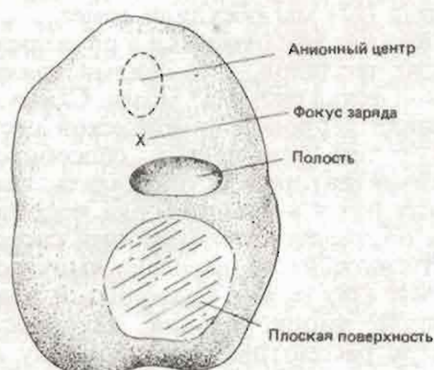
В отличие от аспириновых анальгетиков морфин и родственные соединения действуют на центральную нервную систему и вызывают привыкание. Особенность действия морфина и его аналогов, по-видимому, заключается в способности их молекул связываться со специфическим рецептором нервной



Опийный мак (*Papaver somniferum*), из которого получают опиум. Семенные коробочки видны справа.

клетки и блокировать его. Предполагаемая форма этого рецептора показана на рисунке ниже. Бензольное кольцо молекулы морфина удобно устраивается в плоской области рецептора, а соседние с бензольным кольцом углеродные атомы находятся на таком расстоянии и имеют такую ориентацию, что они великолепно укладываются в углубление. За углублением находится отрицательно заряженная группа, которая может притягивать положительно заряженный атом азота. Благодаря такому высокому соответствию их форм молекула морфина связывается с рецептором очень прочно и блокирует его функции. В этом отношении морфин моделирует естественные болеутоляющие агенты организма – энкефалины (с. 137).

Морфин эффективно ослабляет *медленную боль* (с. 136), но не влияет на быструю боль. Много морфиновых рецепторов расположено в *substantia gelatinosa* – области позвоночного столба, в которой происходит первичная обработка болевых сигналов (с. 136); именно здесь морфин повышает порог появления медленной боли. Морфиновые рецепторы изобилуют также в срединной области таламуса – той части головного мозга, которая прини-



Предполагаемая форма белка, выполняющего функции рецептора морфина и родственных соединений.

мает сигналы медленной боли. Наконец, много морфиновых рецепторов и в лимбической системе, которая, как мы уже не раз отмечали, тесно связана с эмоциями. К этому факту мы еще вернемся в следующем разделе при изучении искусственно вызываемого состояния эйфории.

Близким аналогом морфина является *кодеин*; он отличается от морфина лишь тем, что в его молекуле одна из групп —OH морфина (левая на изображенной здесь структурной формуле) заменена на группу $—OCH_3$. В организме человека происходит обратное превращение $—OCH_3$ в —OH и, следовательно, кодеина в морфин.

Молекула *героина* – это молекула морфина, в которой атомы водорода обеих групп —OH заменены на ацетильные группы ($—CO—CH_3$). Героин называют также *диацетилморфином* или *диаморфином*. Превращение групп —OH, способных образовывать водородные связи, в ацетильные приводит к тому, что героин по сравнению с морфином хуже растворяется в воде, но лучше – в углеводородных растворителях и жирах (36). Поэтому, хотя героин вводят только внутривенно, он быстрее преодолевает барьер между кровью и мозгом, который практически непреодолим для больших водорастворимых молекул. По этой причине героин более эффективен (более «героичен»), чем морфин, но его действие менее продолжительно. Как только героин поступает в организм, он теряет ацетильные группы и превращается в морфин, который и проявляет обезболивающий и эйфорический эффекты.

Возбуждающие средства

Многие лекарственные препараты используются не только для лечения, но и в некоторых других целях, различающихся по степени своей социальной допустимости и опасности. В этом разделе мы опишем несколько веществ, которые тем или иным образом используются для искусственного создания состояния эйфории. Депрессант этанол (27) мы обсудили ранее.

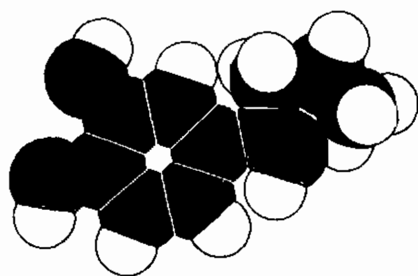
Как мы уже отмечали в ряде предыдущих разделов, с эмоциями связана лимбическая система* мозга. Стимулирование нейронов лимбической системы путем повышения способности нейромедиаторов осуществлять связь между ними в синапсах или посредством подавления связывающей способности ингибитора передачи импульсов ГАМК (28) может приводить к повышенной эмоциональной активности. Теперь рассмотрим эту проблему несколько подробнее.

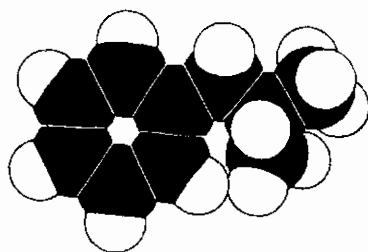
Многие контакты в лимбической системе осуществляются при участии высокоразветвленных нейронов, рождающихся в крошечной голубой области позвоночного столба, называемой *locus coeruleus*. С химической точки зрения эти нейроны отличаются тем, что в них роль нейромедиаторов выполняют молекулы, называемые *норэпинефрином* (или *норадреналином*); этот нейромедиатор в изобилии имеется и в самой лимбической системе. С нейрофизиологической точки зрения эти нейроны прежде всего поражают своей разветвленностью, благодаря чему они находятся в многочисленных синаптических связях с другими нейронами как в лимбической системе, так и в более развитых отделах мозга. Представляется вполне обоснованным допустить (хотя это не более, чем предположение), что такие высокоразветвленные, многосинаптические нейроны связаны с эмоциональной реакцией, в то время как менее разветвленные, а иногда даже односинаптические нейроны выполняют более рациональные, логические функции. Если это предположение справедливо, то можно ожидать, что

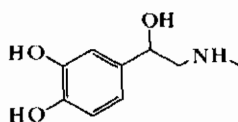
любая модификация реакции этих высокоразветвленных пучков нейронов будет изменять и эмоциональную реакцию. Ключом к такой модификации может быть соответствующий нейромедиатор – молекула норэпинефрина.

АДРЕНАЛИН (150) $C_9H_{13}O_3N$

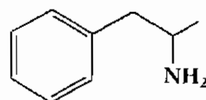
АМФЕТАМИН (151) $C_9H_{13}N$







(150)



(151)

Не все стимуляторы обязательно должны вводиться в организм извне; некоторые, в том числе адреналин, образуются в организме естественным путем и участвуют в передаче сигналов от одной нервной клетки к другой. Адреналин вырабатывается в надпочечниках; его называют также *эпинефрином* (и первое, и второе названия отражают естественный источник этого соединения; слова "ren" и "nephros" означают «почка» в латинском и греческом языках соответственно). Адреналин циркулирует с кровотоком и действует на вегетативную нервную систему (т.е. на систему, которая в отличие от центральной нервной системы функционирует независимо от воли и желания человека). В частности, адреналин интенсифицирует сокращение сердечных мышц, расширяет зрачок глаза, стимулирует секрецию пота и слюны. В то же время транспорт адреналина через богатый углеводородами барьер, разделяющий кровь и мозг, затруднен в силу наличия в его молекуле групп —OH и —NH—, образующих водородные связи*.

Тем не менее адреналин и его аналоги могут образовываться и в мозге. Один из таких аналогов – упоминавшийся во введении к этому разделу норэпинефрин. Здесь его предшественником является аминокислота тирозин (141), уже обладающая углеродным скелетом адреналина и превращающаяся в норэпинефрин ферментативным путем. Именно так большие количества норэпинефрина образуются в нейронах *locus coeruleus* и лимбической системы; можно сказать, что этот норэпинефрин питает наши эмоции.

Теперь рассмотрим молекулу амфетамина. Амфетамин, который прежде можно было купить в любой аптеке под названием *бензэдрин*, является стимулятором, т.е. возбуждающим средством. Сходство пространственных

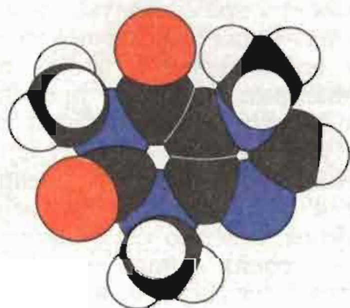
структур амфетамина и норэпинефрина предполагает, что амфетамин может действовать аналогично, стимулируя нервную систему и *locus coeruleus*. Поскольку последний связан и с высшими центрами (в частности, с корой головного мозга), амфетамин в принципе может стимулировать и высшие, познавательные функции и таким образом повысить возбудимость и создать ощущение удали.

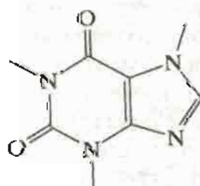
Однако действие амфетамина не ограничивается повторением нейромедиаторной функции норэпинефрина. Оказывается, что молекулы амфетамина настолько близки молекулам норэпинефрина, что они могут занимать места последних в их обычных центрах в пресинаптических нейронах. Это приводит к вытеснению молекул норэпинефрина в пространство между пресинаптическим и постсинаптическим нейронами. В свою очередь повышение концентрации норэпинефрина в этом пространстве приводит к тому, что большее число его молекул связывается с белковыми молекулами в стенке постсинаптического нейрона, изменяет форму белковых молекул и индуцирует соответствующий сигнал. В результате повышается активность нейронов и человек испытывает ощущения эйфории и повышенной возбудимости.

Молекула амфетамина может существовать в двух формах, одна из которых является зеркальным отражением другой [подобно молочной кислоте (33) и другим хиральным* молекулам]. Амфетамин, вращающий плоскополяризованный свет вправо, называется *дексэдрином* и обладает значительно большей физиологической активностью, чем его зеркальный изомер. Эти две формы отличаются друг от друга, как две руки, и только одна из них подходит к «перчатке» специфического белка.

Молекула *метамфетамина* отличается от молекулы амфетамина наличием группы $—CH_3$ вместо одного из атомов водорода в группе $—NH_2$. Этот стимулятор поступает в продажу под названиями *метэдрин* или *первитин* (в англоязычных странах его также называют «спид», что означает «скорость»).

КОФЕИН (152) $C_8H_{10}O_2N_4$





Кофеин – компонент кофе и чая, возбуждающий кору головного мозга. Механизм его действия включает ингибирование фермента *фосфодиэстеразы*, который в свою очередь инактивирует специфическую форму поставщика энергии АТФ (98), так называемый циклический АМФ. Нас не должно удивлять, что кофеин ведет себя подобно АТФ; действительно, сравнение их структур показывает, что оба соединения содержат два сочлененных гетероциклических кольца (т. е. построенных из атомов не только углерода, но и других элементов).

Обычно чашка кофе или чая содержит около одной десятой грамма кофеина; кофе – это поджаренные зерна растения *Coffea arabica*, а чай – это подвергшиеся ферментации листья *Camellia thea*. Кофеин содержится также в

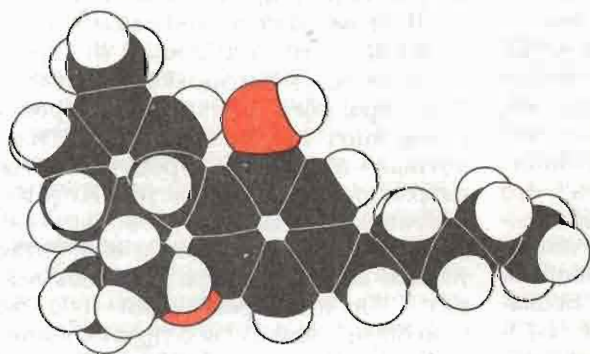


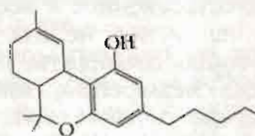
Семена растения кола (*Cola nitida*).

орехах (семенах) западно-африканских растений рода кола (*Cola acuminata* и *C. nitida*), которые в настоящее время культивируются на больших площадях в Южной Америке. Экстракты этих растений используются вместо применявшегося ранее в тех же целях кокаина для улучшения вкусовых качеств напитков типа кола (кока-кола, пепси-кола) и придания им стимулирующего эффекта. [Кокаин, который также выделяют из семян *C. nitida*, действует подобно амфетамину (151).]

Кофеину очень близок *теобромин*; молекула последнего отличается от молекулы кофеина наличием группы —N—H вместо группы —N—CH_3. Теобромин является стимулирующим агентом шоколада (127).

ТЕТРАГИДРОКАННАБИНОЛ (153) $C_{21}H_{30}O_2$





Тетрагидроканнабинол является действующим началом *гашиша*, который получают из конопли (*Cannabis sativa*) – растения того же семейства, что и хмель, применяющийся в пивоварении (93). Ранее *C. sativa* выращивали на больших площадях для получения лубяного волокна (*пеньки*), из которого ткали грубые ткани.

Конопля выделяет смолу, которая покрывает цветы и ближайшие к ним листья; это смола и является основой



Конопля (*Cannabis sativa*) – источник пеньки и марихуаны.

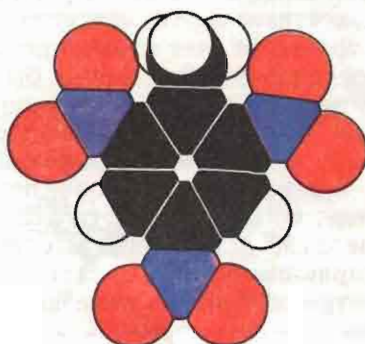
ряда снадобий, с которыми человек потребляет тетрагидроканнабинол. Под *марихуаной* обычно подразумевают высушенные и измельченные листья и цветы растения; *гашиш* – это собственно смола конопли. Механизм действия этих весьма сложных соединений пока еще не выяснен.

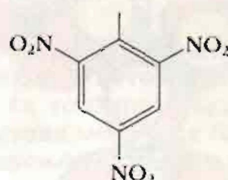
Опасные вещества

Для многих «химический» означает нечто, чего следует опасаться,– дьявольское и противоестественное извращение природы. Предыдущие главы и разделы должны были бы опровергнуть такое мнение, поскольку «химическим» является *все, что окружает человека* (как и сам человек). Все хорошее, что есть на этом свете, имеет химическую природу – точно так же, как и все плохое. Химическим является и все естественное и все искусственное. Тем не менее нельзя отрицать, что некоторые химикаты причиняли зло – иногда намеренно, иногда случайно. Опасным химикатам, как и любым другим серьезным событиям, посвящаются гораздо более крупные заголовки в прессе. Ядовитые химикаты, к которым, по мнению некоторых людей, относятся все химикаты и вообще все, что связано с химией, часто создают в глазах общественности весьма неприглядное представление о химии.

В этом разделе описаны вещества, названия которых время от времени появляются в заголовках газет в силу того вредного влияния, которое они оказывают на человека и других животных – отравляют, уродуют или даже разрывают их на части. Автору не доставляет никакого удовольствия писать об этих веществах и ему остается только надеяться, что читатель вспомнит о лучшей репутации и о более благоприятной судьбе других молекул.

ТРИНИТРОТОЛУОЛ (154) $C_7H_5O_6N_3$





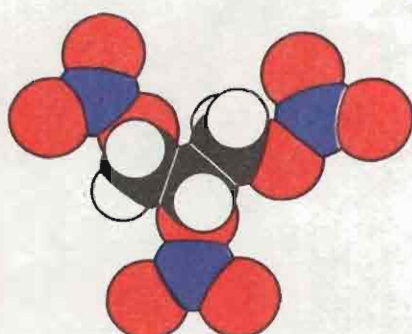
Молекула тринитротолуола – это молекула толуола (24), к которой присоединены три нитрогруппы (—NO_2).

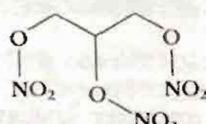
Тринитротолуол – взрывчатое вещество, известное также под названиями *тротил, тол, ТНТ*. Способность разлагаться со взрывом обусловлена тем обстоятельством, что молекула ТНТ представляет собой как бы сочетание углеродных атомов, находящихся на грани окисления*. Действительно, достаточно слегка перегруппировать атомы кислорода в молекуле ТНТ, чтобы они соединились с атомами углерода и водорода бензольного кольца и образовали диоксид углерода (4) и воду (6), а атомам азота в такой ситуации не остается ничего другого, как соединиться друг с другом и улетучиться в виде газообразного азота (3). Следовательно, компактная молекула ТНТ может мгновенно превратиться в несравненно больший объем газов, а давление расширяющихся газов и представляет собой разрушающую силу взрыва. Механизм действия любого взрывчатого вещества сводится к мгновенному образованию большого объема газа из небольшого объема жидкости или твердого тела. Обычно из 1 г взрывчатого вещества образуется около 1 л газов, что отвечает тысячекратному увеличению объема. В молекуле тринитротолуола атомов кислорода недостаточно, чтобы можно было полностью окислить все атомы углерода и водорода, поэтому взрыв ТНТ сопровождается образованием больших количеств черного дыма.

Перегруппировка молекул ТНТ инициируется взрывом другого вещества (детонатора), причем вызвать взрыв детонатора намного легче. Типичным детонатором является твердый *азид свинца* $[Pb(N_3)_2]$, содержащий азидный ион N_3^-. Последний чрезвычайно неустойчив; достаточно ударить по азиду свинца или пропустить через него электрический разряд, как азидный ион мгновенно превращается в газообразный азот.

Преимуществом тринитротолуола – во всяком случае для военной промышленности, но, конечно, не для человечества в целом – является его низкая температура плавления (80 °C). Расплавленный ТНТ можно заливать в бомбы, мины и снаряды.

НИТРОГЛИЦЕРИН (155) $C_3H_5O_9N_3$



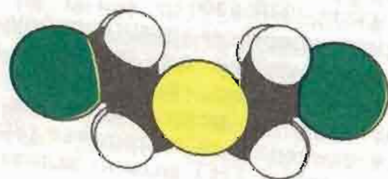


Молекулу нитроглицерина можно получить (как теоретически, так и практически) путем замещения атомов водорода во всех трех группах —OH глицерина (34) на нитрогруппы (—NO_2).

Нитроглицерин представляет собой бесцветную маслянистую жидкость. В молекуле нитроглицерина уже имеется все необходимое для ее разрушения; действительно, все атомы углерода и водорода могут быть превращены в газообразный диоксид углерода и пары воды, а атомы азота – в молекулярный азот только за счет атомов кислорода нитроглицерина, без какого бы то ни было дополнительного источника кислорода. Уже механического удара достаточно, чтобы молекулы нитроглицерина претерпели глубокую перегруппировку, в результате которой, как и в случае ТНТ (154), образуется быстро расширяющееся облако газа.

Нитроглицерин чрезвычайно неустойчив и может взрываться от удара, сотрясения или трения, как читателю, должно быть, уже известно по популярному в свое время фильму «Плата за страх». В силу неустойчивости нитроглицерин обычно применяют после его нанесения на инертный абсорбент; таким путем получают *динамит*. (Наряду с принадлежавшими ему в России нефтепромыслами изобретение динамита позволило Альфреду Нобелю создать свое состояние.) Первоначально в качестве абсорбента применяли специальную глину *кизельгур* (трепел), но в наше время в производстве динамита используют смесь древесной муки, нитрата аммония, серы и нитрата натрия.

β, β'-ДИХЛОРДИЭТИЛСУЛЬФИД (156) $C_4H_8SCl_2$





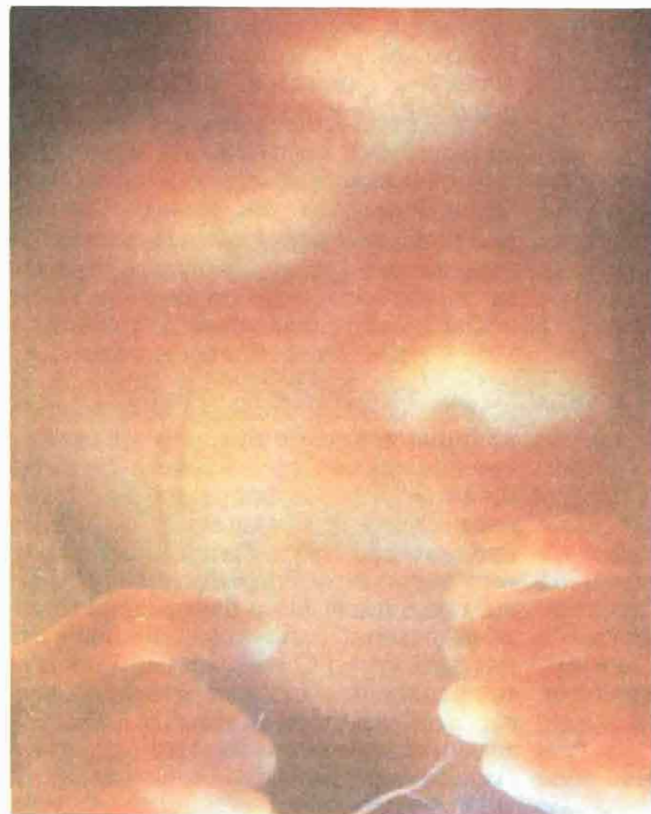
Это небольшая зловещая молекула – не что иное, как известное отравляющее вещество, обычно называемое *горчичным газом* или *ипритом*. Иприт впервые был применен у бельгийского города Ипр в 1915 г.; в больших количествах его производили и во время второй мировой войны. Иприт представляет собой летучую жидкость, лишенную запаха, поэтому его трудно обнаружить. При попадании на кожу и при вдыхании он образует язвы. Если пострадавший не умер сразу же от инфекции, сопровождающей образование язв, то он всю оставшуюся жизнь все равно будет мучиться от общего отравления. «Совершенствование» мо-

талидомида, возможно, связан с его способностью присоединяться к некоторым аминам, родственным путресцину (131) и играющим определенную роль в репликации ДНК. Напомним (с. 109), что некоторые вещества являются хиральными и существуют в правой и левой формах. Это явление представляет не только академический интерес, поскольку в настоящее время установлено, что только правая форма талидомида тератогенна. Поступавший в продажу препарат был смесью левой и правой форм; трагедии могло бы и не произойти, если бы фармацевтические компании выпускали и продавали только левую форму талидомида.

Пол

После ужасающих молекул, рассмотренных в предыдущем разделе, особенно приятно перейти к молекулам, которые служат гораздо более благородным целям.

С химической точки зрения целью существования двух полов является сохранение в нашем мире вполне определенной хрупкой системы водородных связей (с. 21). Под этой системой автор понимает молекулу ДНК, имеющуюся в ядре каждой клетки и передающую генетическую информацию от поколения к поколению. Форма этой молекулы – знаменитая *двойная спираль* – сохраняется большей частью

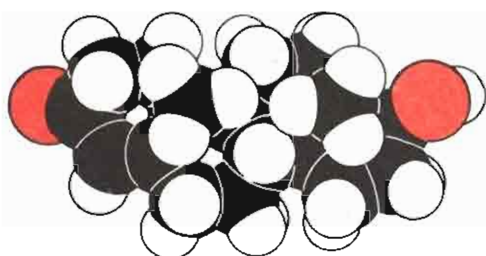


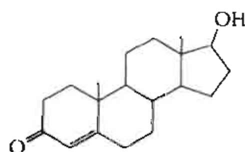
Эмбрион человека в возрасте пяти с половиной месяцев.

благодаря водородным связям между составляющими ее звеньями, а репликация ДНК определяется последовательностью этих звеньев, которая играет роль матрицы для построения копии. Функцию матрицы ДНК выполняет также с помощью водородных связей, которые могут образовать звенья ее молекулы, поэтому процесс репликации ДНК в известной мере сводится к воссозданию системы распределения водородных связей. С этой точки зрения эволюция есть не что иное, как результат конкуренции между различными системами водородных связей.

Воссозданием системы водородных связей управляют различные механизмы. В свою очередь эти механизмы регулируются рассматриваемыми в этом разделе гормонами.

ТЕСТОСТЕРОН (159) $C_{19}H_{28}O_2$

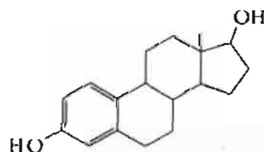


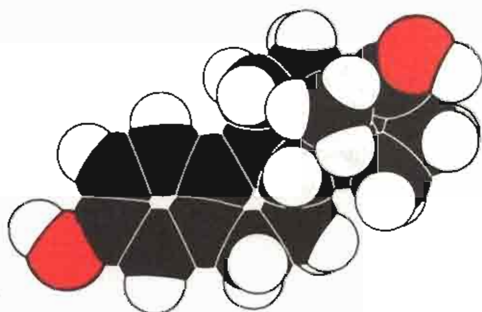


Молекулу тестостерона можно рассматривать как укороченную молекулу холестерина (38), у которой сохранена кольцевая система, но углеводородная цепь потеряна. Кроме того, группа —OH молекулы холестерина здесь заменена на соединенный двумя связями атом кислорода, так что тестостерон является кетоном* (отсюда и окончание «он» в его названии). Тестостерон – мужской половой гормон. Выделение тестостерона *клетками Лейдига* начинается при достижении половой зрелости, и этот процесс регулирует далее развитие вторичных половых признаков, в том числе особенностей скелета, голоса, распределения волосяного покрова на теле, поведения и самих органов воспроизведения. Молекулы тестостерона, кроме того, индуцируют удерживание азота в организме и способствуют усиленному синтезу белков (*анаболизму*), что ведет к развитию мускулатуры.

Тестостерон – представитель особого класса соединений, называемых *стероидами*. Холестерин также относится к числу стероидов и одновременно является предшественником других стероидов. Родственные тестостерону анаболические стероиды применялись для ускорения роста мускулатуры у спортсменов, однако некоторые из них, как оказалось, имеют весьма неудобный побочный эффект (хотя термин «побочный» здесь вряд ли удачен) – они вызывают постоянную эрекцию.

ЭСТРАДИОЛ (160) $C_{18}H_{24}O_2$





В молекуле эстрадиола имеется та же кольцевая система, что и в молекуле тестостерона; в отличие от последнего левое кольцо эстрадиола – бензольного типа с группой —OH, а метильная группа между ним и соседним кольцом отсутствует.

Поразительно, какие последствия может иметь отсутствие одной метильной группы и нескольких атомов водорода; эстрадиол является одним из основных женских половых гормонов. Он образуется после достижения половой зрелости, содействует развитию вторичных половых признаков, а в менопаузе его концентрация снижается. Ткани, на которые действует эстрадиол, прочно связывают его молекулы; он стимулирует синтез РНК (которая участвует в реализации генетического кода ДНК) и способствует росту человека.

Молекула *этиндиолдиацетата* резко отличается от молекулы эстрадиола. Это соединение является сложным эфиром*, т. е. представляет собой производное этиндиола, в котором обе группы —OH этерифицированы уксусной кислотой (32). Сам этиндиол является производным *ацетилена* (HC≡CH) (*этин* – его более современное название), содержащим тройную углерод-углеродную связь.

Противозачаточные пероральные средства, которые иногда (впрочем, не вполне обоснованно) считают одним из самых больших вкладов химии в свободу личности, часто представляют собой смесь *эстрогена* и *прогестогена* (т. е. женских половых гормонов двух типов). Механизм их действия включает поддержание высоких концентраций гормонов, характерных для периода беременности, когда овуляция подавляется. Этиндиолдиацетат является одним из прогестогенов. Препараты на основе одних только прогестогенов называют «минитаблетками», поскольку их принимают в меньших дозах. Они увеличивают толщину слизистого слоя в шейке матки, благодаря чему образуется барьер, препятствующий проникновению спермы, а также изменяют выстилку матки так, что она становится неблагоприятной для роста яйца.



Алессандро ди Мариано Филипепи (Сандро Боттичелли). Венера и Марс, 1480-е годы (?).

Словарь

Звездочкой отмечены другие термины и понятия, объясняемые в этом же словаре.

Алкалоид. Природное органическое соединение, содержащее один или несколько атомов азота и являющееся основанием. Многие алкалоиды ядовиты. Пример: кофеин (152).

Альдегид. Органическое соединение, содержащее группу $-C{\overset{\displaystyle O}{\diagup\!\!\diagup}}\!\!\!\underset{\displaystyle H}{\diagdown}$, которая сокращенно обозначается как —CHO. Пример: ацетальдегид (30).

Амидная группа. Группа $-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH_2$. См.: пептидная группа*.

Аминогруппа. Группа $-NH_2$. Соединения, в молекулах которых имеется эта группа (или аналогичная, в которой атомы водорода заменены на углеводородные группы), называют *аминами*. Примеры аминов: гексаметилендиамин (71), триметиламин (132).

Аминокислота. Соединение, в молекуле которого имеется как аминогруппа*, так и карбоксильная группа*. Пример: глицин (73).

Анион. Отрицательно заряженный ион*.

Антиоксидант. Вещество, снижающее скорость окисления* другого вещества. Пример: 2-*трет*-бутил-4-метоксифенол (42).

Ароматическое соединение. Соединение, в молекуле которого имеется одно или несколько бензольных колец (23). Будучи ненасыщенными, ароматические соединения тем не менее не вступают в реакции, типичные для ненасыщенных соединений*. Их устойчивость обусловлена способностью связывающих электронов* распределяться по всему плоскому кольцу.

Атактический. Нерегулярный. Полимер называют атактическим, если связанные с основной цепью боковые группы расположены в пространстве хаотично. См.: изотактический*.

Атом. Мельчайшая частица химического элемента, сохраняющая его свойства. Атом построен из крошечного положительно заряженного ядра и окружающего его электронного облака.

Белок. Соединение, молекула которого представляет собой цепочку связанных аминокислотных* звеньев. Белки, к числу которых относятся и ферменты*, являются полипептидами (76) и выполняют множество функций в живых организмах.

Водородная связь. Связь, образуемая атомом водорода между двумя электроотрицательными* атомами и обозначаемая как $A \cdots H - B$. (См. с. 21.)

Водородный ион. Ион, образующийся при потере атомом водорода единственного электрона; голое ядро атома водорода - протон. В воде водородный ион присоединяет молекулу воды и превращается в ион H_3O^+.

Восстановление. Процесс присоединения водорода и отщепления кислорода; противоположен окислению*. (Это устаревшее определение в настоящее время расширено; теперь восстановлением считают любой процесс, сопровождающийся присоединением электронов к соединению.)

Ганглий. Узел нервных клеток, находящийся вне центральной нервной системы.

Гетероциклическое соединение. Соединение, в молекуле которого имеется по меньшей мере одно кольцо, построенное не только из атомов углерода, но и из одного или нескольких атомов других элементов (чаще всего атомов азота или кислорода). Пример: 2,6-диметилпиразин (127).

Гликозид. Углевод, в котором атом водорода группы —OH заменен на другую группу. *Глюкозид* – это гликозид на основе конкретного сахара – глюкозы (79).

Длина волны. Расстояние между соседними пиками волн электромагнитного излучения (или любых других периодических волн).

Жирная кислота. Карбоновая кислота*, особенно кислота с длинной углеводородной цепью.

Изомеры. Молекулы, построенные из одних и тех же атомов, но различающиеся их расположением.

Изотактический. Геометрически регулярный. Полимер называют изотактическим, если все группы, связанные с основной цепью *полимерной* молекулы, расположены в определенном геометрическом порядке. См.: атактический*.

Инфракрасное излучение. Электромагнитное излучение, длина волны* которого больше длины волны видимого красного света. С инфракрасным излучением связана передача теплоты излучением.

Ион. Несущий электрический заряд атом или группа атомов. Если атом или молекула теряет один или несколько электронов, то образуется положительно заряженный *катион*. В результате присоединения электронов образуется отрицательно заряженный *анион*.

Карбоксильная группа. Группа —C(=O)—O—H, т.е. сочетание карбонильной* и гидроксильной (—OH) групп. Сокращенно обозначается как —COOH. См.: карбоновая кислота*.

Карбонильная группа. Группа >C=O. Если с атомом углерода связан атом водорода, то такое соединение называют альдегидом*. Если с атомом углерода связаны два других атома углерода, то это соединение называют кетоном*. См. также: карбоксильная группа* и амидная группа*.

Карбоновая кислота. Органическое соединение, содержащее карбоксильную группу. Атом водорода этой группы может отщепляться в виде водородного иона*, поэтому обладающие такой группой вещества являются кислотами*. Пример: муравьиная кислота (31).

Катализатор. Вещество, ускоряющее реакцию, но само не расходуемое в этой реакции. (Хорошо передает смысл термина «катализатор» соответствующее китайское выражение, которое в буквальном переводе означает «сваха».)

Катион. Положительно заряженный ион*.

Кетон. Органическое соединение с карбонильной группой* >C=O, с которой связаны два углеродных атома. Пример: тестостерон (159).

Кислота. Соединение, которое может отдавать водородный ион (протон) другому соединению. Примеры: серная кислота (10), азотная кислота (13).

Кора головного мозга. Внешняя, наиболее развитая и эволюционно самая совершенная часть головного мозга.

Кристалл. Твердое вещество, в котором атомы, ионы или молекулы расположены в пространстве регулярно, практически бесконечно повторяющимися группами.

Лимбическая система. Сеть нейронов, окружающая ствол мозга; предполагается, что она контролирует эмоции и трансформирует их в действия (латинское слово «limbus» означает «кромка» или «кайма»).

Липид. Природное вещество, растворимое в органических растворителях, но не в воде.

Магнетизм. Тенденция вещества двигаться в магнитном поле. Более строго, это явление называется *парамагнетизмом*. Причина магнетизма – в наличии одного или нескольких электронов, не принимающих участия в связывающих или неподеленных парах*. Каждый такой электрон ведет себя как крошечный магнит, магнитное поле которого не компенсируется другим (отсутствующим) электроном пары.

Мономер. Соединение, из которого образуются звенья полимерной цепи (см.: полимер*).

Насыщенные соединения. Органические соединения, не содержащие кратных углерод-углеродных связей. Пример: этан (17) [в отличие от этилена (47)].

Ненасыщенные соединения. Органические соединения, содержащие двойные (или тройные) углерод-углеродные связи. Пример: этилен (47) [в отличие от этана (17)].

Неподеленная пара. Электронная пара, не участвующая в образовании химической связи.

Окисление. Реакция с кислородом, например при горении. Таково устарелое понятие окисления, применяющееся и в этой книге. Согласно более общему определению, к окислению относятся все процессы, сопровождающиеся потерей веществом электрона.

Осмотическое давление. Давление, необходимое для предотвращения потока растворителя через полупроницаемую мембрану. Растворитель стремится проникнуть через такую мембрану от менее концентрированного раствора к более концентрированному. Эта тенденция может быть уравновешена давлением, приложенным к более концентрированному раствору. Давление, необходимое для прекращения потока растворителя, называют осмотическим давлением.

Основание. Вещество, которое может присоединять водородный ион, отщепляемый кислотой*. Пример: аммиак (7), присоединяющий H^+ и превращающийся в *ион аммония* NH_4^+.

Пептидная группа. Группа —C(=O)—N(H)—. Вещества, в молекулах которых имеется эта группа, называют *пептидами* или полипептидами (76).

Перегонка. Разделение смеси на отдельные компоненты на основе их различной летучести.

Поверхностно-активное вещество. Вещество, концентрирующееся на границе, разделяющей две жидкости, и изменяющее их поверхностные свойства. Пример: стеаратный ион (43).

Полимер. Молекула, образующаяся в результате соединения меньших молекул с образованием цепи или сети.

Поляризационная микроскопия. Изучение прозрачных веществ, в том числе кристаллов, с помощью микроскопа, в котором образец располагается между двумя поляризационными фильтрами.

Поляризованный свет. Электромагнитное излучение, в котором все осциллирующие электрические поля лежат в одной плоскости.

Прокариота. Клетка, не имеющая ограниченного мембраной ядра.

Радикал. Фрагмент молекулы, содержащий один или несколько электронов, не участвующих в связывающей или неподеленной паре*.

Связь. Химическая связь между двумя атомами. В *ионной* связи притягиваются противоположно заряженные соседние ионы*. В *ковалентной* связи два атома делят расположенную между ними электронную пару.

Синапс. Область контакта нервных клеток (нейронов) друг с другом.

Сложный эфир. Продукт реакции между карбоновой кислотой* и спиртом*. Пример: тристеарин (36).

Соль. Ионное соединение, образующееся при взаимодействии кислоты* с основанием*.

Спирт. Органическое соединение, в молекуле которого имеется группа —OH, связанная с углеродным атомом, не являющимся частью ароматического кольца и не соединенным с другим атомом кислорода. Пример: этанол (27).

Таламус. Часть мозга позвоночных, расположенная непосредственно за большим мозгом; важный центр связи мозга с остальной нервной системой.

Трансмутация. Превращение одного элемента в другой за счет внутриядерных процессов.

Углеводород. Соединение, молекулы которого построены только из атомов углерода и водорода. Пример: метан (16).

Ультрафиолетовое излучение. Электромагнитное излучение, длина волны* которого короче длины волны видимого фиолетового света.

Фенол. Вещество, в молекуле которого гидроксильная группа связана непосредственно с бензольным кольцом. Пример: ванилин (126).

Фермент. Биологический катализатор*; вещество, ускоряющее биохимические реакции.

Флуоресценция. Эмиссия длинноволнового излучения непосредственно после поглощения коротковолнового излучения. В отличие от флуоресценции аналогичный процесс *фосфоресценции* может продолжаться и после прекращения возбуждающего коротковолнового излучения.

Фотохимическая реакция. Химическая реакция, инициируемая светом.

Хиральный. Молекулу называют хиральной, если она отличается от своего зеркального отражения. Пример: молочная кислота (33).

Цепная реакция. Многостадийная реакция, в которой продукт каждой предыдущей стадии является исходным реагентом в последующей.

Щелочь. Водорастворимое основание*. Примеры: гидроксид натрия (NaOH), аммиак (7).

Электрон. Элементарная частица, несущая отрицательный заряд. В атоме* электроны расположены в оболочках, окружающих ядро, и только электроны внешней оболочки принимают участие в образовании химических связей*.

Электронная пара. Два электрона, осуществляющие химическую связь*. См. также: неподеленная пара*.

Электроотрицательный атом. Атом, притягивающий к себе электроны других атомов той же молекулы (наиболее электроотрицательны атомы фтора, хлора, кислорода и азота).

Эмиссия света. Испускание света, например, раскаленными телами. В таком свете представлены все длины волн, но при повышении температуры обычно наблюдается смещение от красного к голубому свету.

Эмульсия. Дисперсия одной жидкости в виде крохотных капелек (каждая из которых содержит множество молекул) в другой жидкости. Пример: молоко (с. 74).

Эпителий. Ткань, покрывающая поверхность организма или отдельного органа.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Atkins P. W.*, General Chemistry, New York, Scientific American, 1987.
2. *Austin G. T.*, Shreeve's Chemical Process Industries, New York, McGraw-Hill, 1984.
3. *Billmeyer F. W.*, Textbook of Polymer Science, New York, Wiley-Interscience, 1984.
4. *Bowman W. C.*, *Rand M. J.*, Textbook of Pharmacology, Oxford, England, Blackwell, 1980.
5. *Brady G. S.*, *Clauser H. R.*, Materials Handbook, New York, McGraw-Hill, 1977.
6. *Considine D. M.*, *Considine G.*, Encyclopedia of Chemistry, New York, Van Nostrand Reinhold, 1984.
7. *Corbin A.*, The Foul and the Fragrant, Cambridge, Mass., Harvard University Press, 1986.
8. *Coultate T. P.*, Food: The Chemistry of Its Components, London, Royal Society of Chemistry, 1984.
9. *Coyle J. D.*, *Hill R. R.*, *Roberts D. R.*, Light, Chemical Change and Life, Philadelphia, Open University Press, 1982.
10. *Crossland J.*, Lewis's Pharmacology, London, Churchill Livingstone, 1980.
11. *Curtis H.*, Biology, New York, Worth, 1983.
12. *Grayson M.*, Concise Encyclopedia of Chemical Technology, New York, Wiley, 1985.
13. *Greenwood N. N.*, *Earnshaw A.*, Chemistry of the Elements, Oxford, England, Pergamon, 1984.
14. *Hanssen M.*, *Marsden J.*, E for Additives, Wellingborough, England, Thorsons, 1984.
15. *Kent J. A.*, Riegel's Handbook of Industrial Chemistry, New York, Van Nostrand Reinhold, 1974.
16. *McGee H.*, On Food and Cooking, New York, Scribner's, 1984.
17. *Medved E.*, Food: Preparation and Theory, Englewood Cliffs, N. J., Prentice-Hall, 1986.
18. *Nassau K.*, The Physics and Chemistry of Color, New York, Wiley-Interscience, 1983.
19. *Nogrady T.*, Medicinal Chemistry, New York, Oxford University Press, 1985.
20. *Parker S. P.*, Encyclopedia of Chemistry, New York, McGraw-Hill, 1982.
21. *Press F.*, *Siever R.*, Earth, 4th ed., New York, Freeman, 1986.
22. *Raven P. H.*, *Evert R. F.*, *Eichhorn S. E.*, Biology of Plants, New York, Worth, 1983.
23. *Selinger B.*, Chemistry in the Market Place, London, Murray, 1978.
24. *Shapiro R.*, Origins, Portsmouth, N. H., Heinemann, 1983.
25. *Snyder S. H.*, Drugs and the Brain, New York, Scientific American, 1986.
26. *Stryer L.*, Biochemistry, 3rd ed., New York, Freeman, в печати. (Есть перевод второго издания: *Страйер Л.* Биохимия. В 3-х томах. Пер. с англ.–М.: Мир, 1984–1985.)
27. *Zapsalis C.*, *Beck R. A.*, Food Chemistry and Nutritional Biochemistry, New York, Wiley, 1985.

Предметный указатель

Оглавление

Уважаемый читатель!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу:

129820, Москва, И-110, ГСП,
1-й Рижский пер., д. 2,
издательство «Мир».

Научно-популярное издание

П. Эткинс

МОЛЕКУЛЫ

Заведующий редакцией академик О. А. Реутов
Зам. зав. редакцией Н. А. Козырева
Ст. научный редактор С. К. Оганесян
Мл. научный редактор Н. П. Власова
Художник В. Н. Конюхов
Художественный редактор М. Н. Кузьмина
Технический редактор И. И. Володина
Корректор Т. М. Подгорная

ИБ № 7051

Сдано в набор 19.09.89. Подписано к печати 19.09.90. Формат 70 × 100[1]/$_{16}$. Бумага офсетная № 1. Печать офсетная. Гарнитура таймс. Объем 6,75 бум. л. Усл. печ. л. 17,55. Усл. кр.-отт. 71,47. Уч. изд. л. 17,53. Изд. № 3/6736. Тираж 50 000 экз. Зак. 1204. Цена 3 руб.

Издательство «Мир»
В/О «Совэкспорткнига» Государственного комитета СССР по печати
129820, ГСП, Москва, 1-й Рижский пер. 2.

Можайский полиграфкомбинат В/О «Совэкспорткнига» Государственного комитета СССР по печати
г. Можайск, ул. Мира, 93.

